Vergleichende Studien

über

Ortho-Carbon- und Ortho-Sulfosæuren

des Benzaldehyds.

Von

Dr. Georg Gœssmann.

Vergleichende Studien

über

Ortho-Carbon- und Ortho-Sulfosæuren

des Benzaldehyds.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Georg Gœssmann

aus Hanau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1903

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545314_0048

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom Januar 1901 bis Juli 1902 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung und für das mir stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die in den Anmerkungen gebrauchte Abkürzung B. bedeutet Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.

EINLEITUNG.

Verhalten der isomeren aromatischen Diamine, insbesondere der Ortho-Diamine gegen *Carbonsäuren*, bezw. deren Anhydride und Chloride. Bildung von *Anhydrobasen* (Benzimidazolen). — Einwirkung von *Aldehyden* auf die genannten Diamine. Bildung von *Aldehydinbasen*. — Einwirkung von *Aldehydosäuren*. Bildung von *Carbonsäuren der Anhydrobasen* (Amidincarbonsäuren). Umwandlung letzterer in *Phtalamidone*. Entstehung von *Carbonsäuren der Aldehydinbasen*. — Darstellung der Benzaldehyd-o-sulfosäure.

Das Verhalten der Benzolabkömmlinge hängt bekanntlich nicht allein von der Natur der die Wasserstoffatome des Benzolkerns substituierenden Gruppen ab, sondern auch von der Stellung der letzteren zu einander. Das lässt sich am besten erkennen bei einer Betrachtung der isomeren aromatischen Ortho-, Meta- und Para-Diamine. Im Folgenden sollen die Verschiedenheiten im Verhalten dieser drei Reihen von Diaminen nur an zwei Beispielen auseinandergesetzt werden, die für die nachstehende Experimentalarbeit von grundlegender Bedeutung sind. Es sollen die Einwirkungen von Carbonsäuren und von Aldehyden auf aromatische Diamine erörtert werden.

Auf m- und p-Diamine reagieren Säuren oder

Säurechloride in gleicher Weise, nämlich ganz so, wie auf Monamine. Je ein Wasserstoffatom der beiden Aminogruppen wird durch das Acylradikal der betreffenden Säure ersetzt, z. B. :

$$C_6H_5.NH_2 + HO\ CO.CH_3 = H_2O + C_6H_5.NH\ CO.CH_3,$$

$$\text{(meta- oder para-) } C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HO-CO.CH_3\\HO-CO.CH_3\end{matrix} =$$

$$2\,H_2O + C_6H_4\begin{matrix}NH-CO.CH_3\\NH-CO.CH_3\end{matrix}.$$

Säureanhydride wirken, in geringem Überschuss angewandt, in der gleichen Weise; in grossem Überschuss dagegen liefern sie, mit den m- oder p-Diaminen gekocht, Tetracetylverbindungen [1] :

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,O\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix} =$$

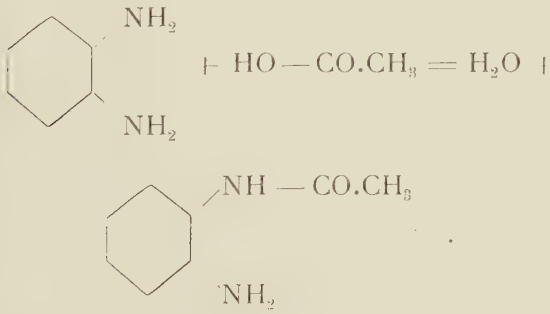
$$2\,HO.CO.CH_3 + C_6H_4\begin{matrix}NH-CO.CH_3\\NH-CO.CH_3\end{matrix}.$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 4\,O\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix} =$$

$$4\,HO.CO.CH_3 + C_6H_4\begin{matrix}N(CO.CH_3)_2\\N(CO.CH_3)_2\end{matrix}.$$

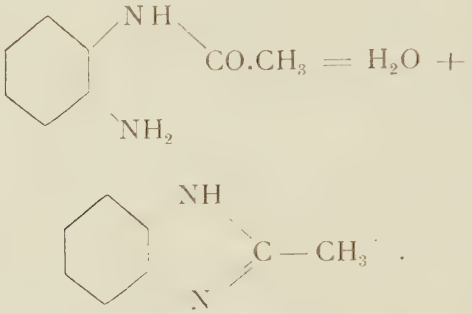
[1] Bistrzycki und Pelgry, Chem.-Zeit. **23,** 548 (1899).

Die o-Diamine verhalten sich zwar, wie Bistrzycki mit Hartmann [1], Ulffers [2] und Pelgry [3] nachgewiesen hat, beim Kochen mit *überschüssigem* Anhydrid ganz ähnlich, indem sie gleichfalls di- und anscheinend selbst tetracylierte Derivate ergeben. Bei der Einwirkung von nicht überschüssigem Anhydrid oder beim Kochen mit den *Säuren* selbst führt indessen die Reaktion, wie Ladenburg [4] zuerst gezeigt hat, schliesslich zu ganz anderen Verbindungen, nämlich den sog. *Anhydrobasen*, die Hobrecker [5] drei Jahre vorher auf einem anderen Wege (durch Reduktion von o-Nitroacetaminoverbindungen) entdeckt hatte. Das genauere Studium der Reaktionen zwischen o-Diaminen und wasserfreien Carbonsäuren hat erkennen lassen, dass dabei höchst wahrscheinlich zunächst Monacylprodukte entstehen, z. B. entsprechend der Gleichung :



[1] B. **23,** 1045, 1049 (1890).
[2] B. **23,** 1876 (1890) ; **25,** 1991 (1892).
[3] Chem.-Zeit. **23,** 548 (1899).
[4] B. **8,** 677 (1875).
[5] B. **5,** 920 (1872).

Allein diese Zwischenprodukte sind so unbeständig, dass sie bisher nicht isoliert werden konnten. Sie erleiden vielmehr sehr leicht eine innere Anhydrisierung, eine sog. Orthokondensation, im Sinne des folgenden Schemas :

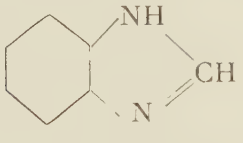


Da die entstehenden Anhydroprodukte basischen Charakter besitzen, bleiben sie in der überschüssig angewandten Säure in Form von Salzen gelöst und scheiden sich beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser nicht aus. Die unter den gleichen Umständen aus den m- und p-Verbindungen entstehenden Diacylverbindungen sind dagegen neutraler Natur, bilden also keine Salze, sondern werden bei Zusatz von Wasser aus der Reaktionslösung ausgeschieden, falls letztere einigermassen konzentriert war.

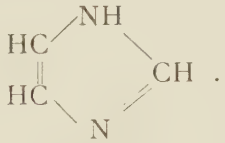
Lässt man Säurechloride auf o-Diamine einwirken, so entstehen je nach den Bedingungen entweder Diacylderivate, neben Monacylverbindungen, oder auch Anhydrosalze [1].

[1] Bistrzycki und Cybulski B. **24,** 631 (1891).

Die Anhydroverbindungen, die zunächst namentlich von Hübner[1] in grosser Zahl untersucht wurden, sind in neuerer Zeit besonders von Niementowski und von Bamberger wieder studiert worden. Nach dem Vorschlage des letzteren[2] werden sie jetzt gewöhnlich *Benzimidazole* genannt, weil der in ihnen enthaltene stickstoffhaltige Kern der gleiche ist, wie in den Imidazolen (auch Glyoxaline genannt):



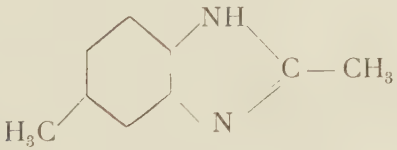
Benzimidazol.



Imidazol.

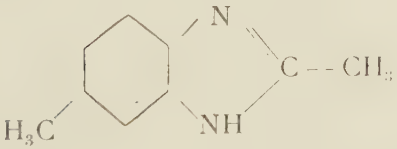
Bei Verwendung von substituierten o-Phenylendiaminen ist theoretisch die Bildung von je zwei isomeren Anhydrobasen möglich, welche z. B. bei den Acetylderivaten den Formeln

I.



und

II.

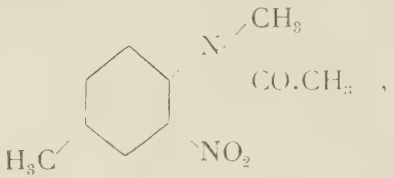


[1] Ann. d. Ch. **208,** 278 (1881); **209,** 339 (1881); **210,** 328 (1881).

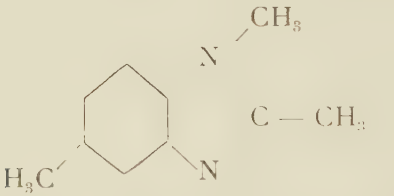
[2] B. **24,** 1762 (1891).

entsprechen. Thatsächlich entsteht nur eine Verbindung dieser Art, und zwar die der Formel I, wie Bamberger und Lorenzen [1] auf einem zuerst von Niementowski [2] eingeschlagenen Wege folgendermassen nachgewiesen haben :

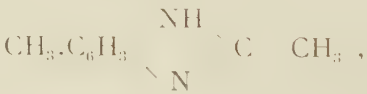
Wenn man das m-Nitro-p-methyltoluidin [3] acetyliert und die entstandene Acetylverbindung,

III. 

reduziert, so erhält man eine Anhydroverbindung, deren Konstitutionsformel unzweifelhaft die folgende ist :

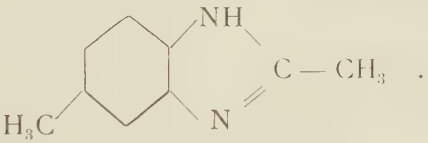
IV. 

Zu dem *gleichen* Trimethylderivat gelangt man, wenn man zunächst Toluylendiamin mit Eisessig kocht (oder das m-Nitro-p-acettoluidin reduziert) und das erhaltene Dimethylprodukt,



[1] Ann. d. Chem. **273,** 272 (1893).
[2] B. **20,** 1874 (1887).
[3] Gattermann, B. **18,** 1487 (1885).

mit Methyljodid methyliert. Aus der Identität des resultierenden Trimethylbenzimidazols mit dem der oben angegebenen Formel IV folgt für das vorstehende Dimethylbenzimidazol das Schema :



Die isomere Formel II trifft also nicht zu.

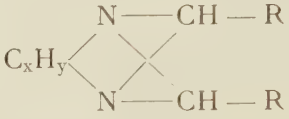
Wir wenden uns nun zu einer zweiten Reaktion, in welcher die o-Diamine wesentlich anders als die m- und p-Diamine reagieren. Letztere liefern mit *Aldehyden,* ähnlich wie Monamine, Verbindungen von neutralem Charakter, die durch Säuren leicht in die Komponenten zurückverwandelt werden [1]. Die o-Diamine geben dagegen mit Aldehyden Reaktionsprodukte von stark basischer Natur, die beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten werden, die sog. *Aldehydine* Ladenburgs [2]. Die salzsauren Salze der Aldehydine bilden sich unter Abspaltung von Salzsäure, wenn man die Hydrochloride der o-Diamine mit einigen Tropfen Benzaldehyd einige Minuten lang auf 110-120° erhitzt, z. B. :

$$C_6H_4(NH_2.HCl)_2 + 2\,OHC.C_6H_5 =$$
$$C_{20}H_{16}N_2.HCl + 2\,H_2O + HCl \quad ,$$

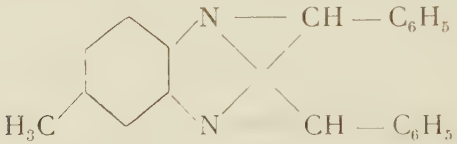
während die salzsauren m- oder p-Diamine unter den gleichen Umständen keine Abspaltung von Chlorwasserstoff ergeben.

[1] Vergl. V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch **II, 1,** 231, Anm. 2.
[2] B. **11,** 590, 600, 1648 (1878).

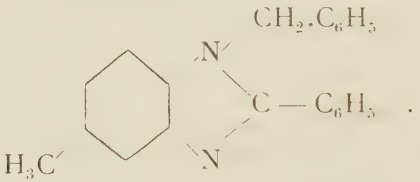
Die Konstitution der Aldehydinbasen hatte Ladenburg als wahrscheinlich der Formel



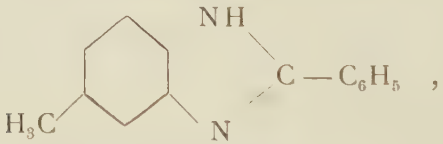
entsprechend aufgefasst. Dem Produkt aus m-p-Toluylendiamin und Benzaldehyd, dem Tolubenzaldehydin, erteilte er demgemäss die Formel :



Hinsberg [1] hat indessen gezeigt, dass diese Annahme nicht zutreffend ist, sondern dass die Aldehydine als Derivate der Anhydrobasen zu betrachten sind. Der Verbindung aus dem Toluylendiamin z. B. kommt die Formel zu :



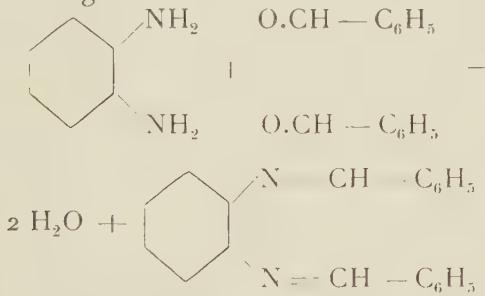
Der Beweis wurde dadurch geführt, dass man m-Methyl-α-Phenylbenzimidazol (nach Bambergers Bezeichnung) = Tolubenzamidin,



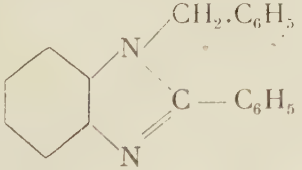
[1] B. **19,** 2025 (1896) ; **20,** 1585 (1887).

mit Benzylchlorid benzylierte und das erhaltene Monobenzylprodukt mit dem Aldehydin aus Toluylendiamin und Benzaldehyd verglich. Dabei ergab sich die Identität beider Körper.

Nunmehr lässt sich die Entstehung der Aldehydine nicht nur wie oben durch eine Bruttogleichung, sondern auch durch Konstitutionsformeln deuten. Zunächst bildet sich wahrscheinlich (wie bei den m- und p-Diaminen) ein symmetrisches Derivat nach der Gleichung:



Bei der Anwendung von p-Nitrobenzaldehyd wenigstens ist ein solches Zwischenprodukt isoliert worden [1]. Das primäre Produkt lagert sich dann unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms in die Aldehydinbase um:

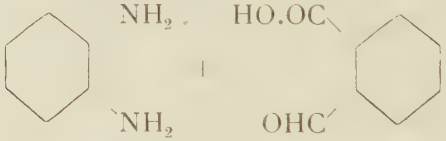


Was die spezielle Konstitution der Aldehydinbasen betrifft, so liegen dafür bei den Derivaten von

[1] Hinsberg und Funcke B. **27**, 2187 (1894).

substituierten o-Diaminen wieder zwei Möglichkeiten vor, genau so wie bei den Anhydrobasen (S. 11). Die oben genannte Hinsberg'sche Synthese zeigt, dass dem Tolubenzaldehydin das m-Methyl-α-Phenylbenzimidazol (S. 14) zu Grunde liegt. Daraus ergibt sich, dass in *diesem* Falle die Konstitutionsformeln der Aldehydine und Anhydrobasen entsprechende sind. Ob diese Konstitution für die Derivate *aller* substituierten Diamine in gleicher Weise gilt, oder ob nicht vielleicht durch Anwesenheit stark negativer Substituenten Verschiedenheiten bedingt werden, muss noch dahingestellt bleiben [1].

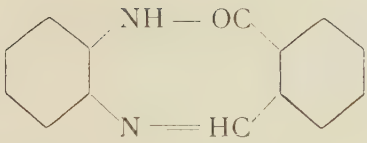
Es war nun nicht uninteressant festzustellen, wie sich gegenüber den o-Diaminen Verbindungen verhalten würden, welche gleichzeitig Aldehyd- und Säurecharakter besitzen, nämlich die *Aldehydosäuren*, und unter diesen besonders wieder die Orthokörper, die durch die Stellung der Seitenketten ihrerseits zu Orthokondensationen Veranlassung geben konnten. Diese Untersuchungen sind von Bistrzycki [2] ausgeführt worden, in der Hoffnung, dass eine etwa nach der folgenden Gleichung verlaufende Kondensation der beiden Komponenten eintreten würde :



o-Phenylendiamin. o-Phtalaldehydsäure.

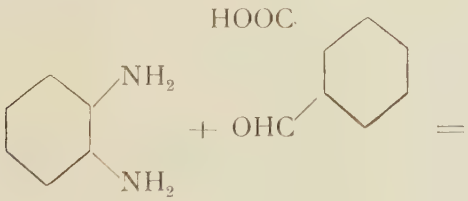
[1] Spezielleres über die Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine siehe bei Hinsberg und Koller, B. **29,** 1497 (1896).

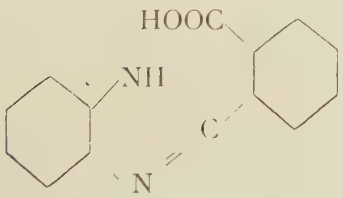
[2] B. **21,** 2523 (1888); **23,** 1042 (1890); **24,** 627 (1891).



$+ 2\,H_2O$.

Diese Erwartung hat sich jedoch nicht bestätigt. Es zeigte sich zunächst, dass die Reaktion anders verläuft, je nachdem man sie mit salzsaurem Diamin und Natriumacetat in wässriger oder mit dem Diamin selbst in alkoholischer (bisweilen auch wässriger) Lösung vor sich gehen lässt. Die Natur des in ersterem Falle entstehenden Produktes konnte nicht sicher aufgeklärt werden. Um so genauer wurden die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Verbindungen studiert. Sie erwiesen sich in den einfachsten Fällen als *Carbonsäuren der Anhydrobasen (Amidincarbonsäuren)*. Aus o-Phenylendiamin und o-Phtalaldehydsäure wurde z. B. die Phenylen-amidin-benzenyl-o-carbonsäure erhalten :

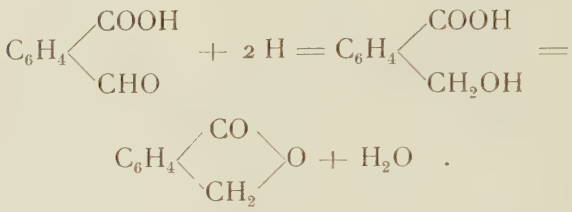




$+ H_2O + H_2$.

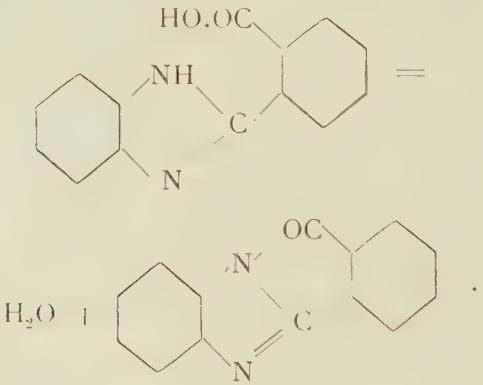
Der Wasserstoff, welcher der obigen Gleichung zu-

folge austritt, entweicht nicht als solcher, sondern reduziert ein zweites Molekül der Aldehydsäure unter Bildung der zugehörigen Alkoholsäure, bezw. des entsprechenden Anhydrids [1]:



Phtalid.

Die Amidincarbonsäuren sind mannigfacher Reaktionen fähig. Am interessantesten ist ihre innere Anhydrisierung, welche beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eintritt und zu den sog. *Phtalamidonen* führt [2]:

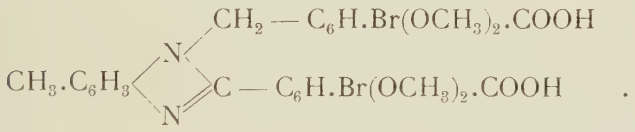


[1] Bistrzycki und Heiberg, vergl. Heiberg, Inaug.-Dissert., Freiburg i. d. Schweiz, 1898, Seite 54 und 26.

[2] Bistrzycki, B. **24,** 629 (1891); Bistrzycki u. Cybulski, B. **25,** 1984 (1892); Bistrzycki u. Heiberg, siehe Anm. 1.

Die Phtalamidone sind neutrale Verbindungen von ausgesprochen gelber Färbung. Dieselbe rührt offenbar [1] her von dem Eintreten der Bindung zwischen der Carboxyl- und Iminogruppe. Auch für die Phtalamidone gilt, dass sie « irgendwelche Atome in einer innigeren Lagerung als zu ihrem Zusammenhange im Molekül notwendig ist, enthalten », wie das Graebe und Liebermann [2] als giltig für alle gefärbten organischen Verbindungen erkannt haben.

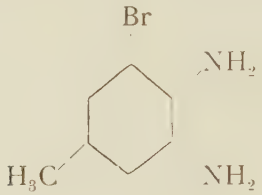
Die Kondensation zwischen o-Diaminen und o-Aldehydsäuren ergibt aber nicht immer Carbonsäuren von Anhydrobasen, sondern, wie Bistrzycki und Cybulski [3] gezeigt haben, bisweilen auch *Carbonsäuren von Aldehydinbasen*, nämlich bei Anwendung von Nitro- oder Bromopiansäure. Es entsteht z. B. mit der letzteren Säure die sog. Toluylen-aldehydin-bromdimethoxy-benzenyl-o-carbonsäure :



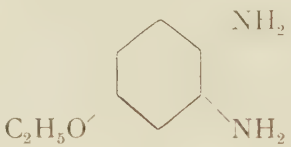
Dieser Befund entspricht den Beobachtungen Hinsberg's [4], welcher nachgewiesen hat, dass auch einfache Aldehyde auf o-Diamine in zweierlei Weise reagieren können, sowohl unter Bildung von Anhydrobasen wie von Aldehydinbasen.

[1] Die entsprechenden Amidincarbonsäuren sind farblos.
[2] B. **1**, 106 (1868).
[3] B. **25**, 1988 (1892).
[4] B. **20**, 1585 (1887).

Ausser den einfachen o-Diaminen, dem Phenylendiamin, Toluylendiamin, 1-2-Naphtylendiamin, ist nur ein negativ substituiertes o-Diamin auf sein Verhalten gegenüber den o-Aldehydsäuren geprüft worden, nämlich das m-Brom-m-p-Toluylendiamin,



von Bistrzycki [1]. Weitere substituierte Diamine waren bisher zu schwer zugänglich. Erst in letzter Zeit lehrte Authenrieth [2] eine ziemlich bequeme, wenn auch nicht sehr ergiebige Darstellung des 1-Äthoxy-3-4-phenylendiamins,



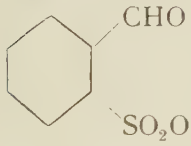
kennen.

Es erschien nicht überflüssig, durch den Versuch festzustellen, ob sich dieses Diamin gegenüber den o-Aldehydosäuren in der gleichen Weise verhalten würde, wie das stellungsanaloge Toluylendiamin. Das war der erste Teil der Aufgabe, die mir von Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki übertragen

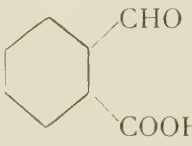
[1] B. **23,** 1045 (1890).
[2] Chem.-Zeit. **24,** 454 (1900).

wurde. Im Anschluss hieran wurde die Untersuchung aber noch in einer anderen Richtung entwickelt.

In neuester Zeit war nämlich die *Benzaldehyd-o-sulfosäure* bekannt geworden, welche ihrer Konstitution nach das Analogon der o-Aldehydobenzoësäure vorstellt :



,

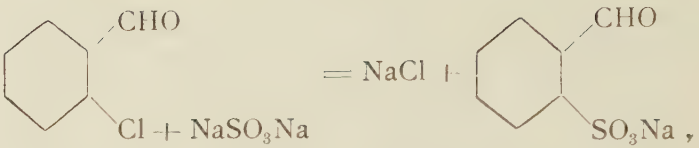


.

Es lag nahe, die Benzaldehyd-o-sulfosäure den gleichen Reaktionen zu unterwerfen, welche bei den o-Aldehydocarbonsäuren bereits eingehend studiert worden sind. Für mich kam dabei zunächst die Einwirkung der Benzaldehydsulfosäure auf o-Diamine in Betracht, bei welcher Gelegenheit auch noch einige andere Derivate der Säure dargestellt wurden.

Ehe das experimentelle Ergebnis dieser Untersuchungen geschildert wird, sei noch das Verfahren [1] angegeben, nach welchem die Benzaldehyd-o-sulfosäure (als Natriumsalz) technisch dargestellt wird. Es geschieht durch sechsstündiges Erhitzen von o-Chlorbenzaldehyd mit neutralem Natriumsulfit auf 170-180° im Autoklaven (Druck 8—12 Atmosphären),

[1] J. G. Geigy u. Co. D. R.-P. 88952 vom 25. Febr. 1896, genau geschildert von Gnehm u. Schüle, Ann. d. Chem. **299,** 363 (1898).



und Extraktion des abgeschiedenen Salzgemisches mit kochendem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz der Benzaldehyd-o-sulfosäure ab; es wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und dient technisch zur Darstellung von teilweise sehr wertvollen Farbstoffen [1], z. B. dem Erioglaucin. Die Säure selbst ist nur in Form eines dicken Syrups dargestellt worden. Zur Untersuchung gelangte ausschliesslich das Natriumsalz. Gnehm und Schüle [2], die sich bisher allein mit der Säure wissenschaftlich befassten, haben ihr Verhalten gegenüber dem Phenylhydrazin und dem Hydroxylamin, sowie einen Teil jener Farbstoffe untersucht.

[1] T. Sandmeyer, Verhandl. der Schweiz. naturf. Ges. 1896, 83. J. R. Geigy u. Co. D. R.-P. 89397.

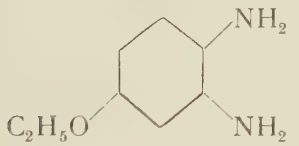
[2] l. c. und Schüle, Inaug.-Dissert., Zürich, 1897.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1-Aethoxy-3,4-phenylendiamin
(m-Aethoxy-o-phenylen-diamin),

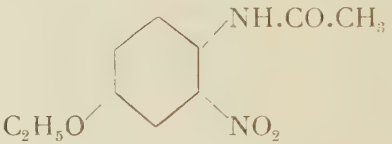


wurde, abgesehen von kleinen Abänderungen, nach dem von Authenrieth [1] angegebenen Verfahren dargestellt, nämlich durch Nitrierung von Phenacetin, Verseifung des entstandenen Nitrophenacetins zu Nitrophenetidin und Reduktion des letzteren :

[1] Chem.-Zeit. **24,** 454 (1900). Vergl. auch Beilstein, Handb. d. organ. Chem. Dritte Aufl. II, 732, 723 (Authenrieth und Hinsberg, Privatmitteil.).

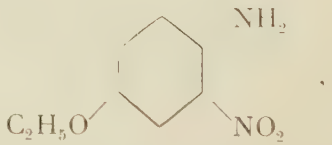
o-Nitrophenacetin. 50 g fein zerriebenes Phenacetin,

werden mit 400 g 10 %iger Salpetersäure bis fast zum Sieden erhitzt, wobei es sich orangerot färbt und teilweise in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich Mononitrophenacetin,



ab, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Es bildet feine, gelbe Nadeln, die bei 103° schmelzen. Die Ausbeute betrug nach dem Umkrystallisieren etwa 40 g = 64 % der theoretischen Menge.

o-Nitrophenetidin. 40 g Nitrophenacetin werden in 100 g heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit 60 g 20 %iger alkoholischer Kalilauge einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert o-Nitrophenetidin,



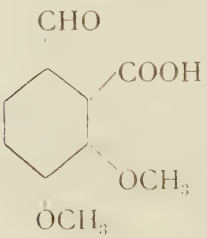
in rubinroten Nadeln aus. Durch Eindampfen der

Mutterlauge kann man noch eine zweite Krystallisation erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper oft zollange, glänzende Prismen, die bei 113° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ungefähr 30 g = 92 % der von der Theorie verlangten Menge.

m-Aethoxy-o-phenylendiamin. 30 g o-Nitrophenetidin werden in 150 g siedendem Alkohol gelöst, 200 g 10 %ige alkoholische Natronlauge hinzugefügt und in die auf dem Wasserbade im Sieden erhaltene Flüssigkeit in kleinen Portionen und unter häufigem Umschütteln so lange Zinkstaub eingetragen, bis die ursprünglich dunkelrote Lösung farblos oder fast farblos geworden ist, was man leicht daran erkennt, dass der gebildete Schaum nicht mehr gefärbt erscheint. Dieser Zeitpunkt tritt in ungefähr 15 Minuten ein. Alsdann wird rasch vom Zinkstaub abgesaugt und in einem Rundkolben auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrome eingedampft, bis der Alkohol nahezu entfernt ist. Hierauf wird wenig Wasser hinzugefügt, auf dessen Oberfläche sich die Base als dunkel gefärbtes Öl abscheidet, das beim Stehen in einer Kältemischung zu einer krystallinen Masse erstarrt. Dieselbe wird mit wenig Wasser abgewaschen, um Natriumzinkat und überschüssige Natronlauge zu entfernen, auf Thontellern möglichst rasch, aber sorgfältig, getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Zwischen 294 und 296° geht hierbei annähernd reines m-Äthoxy-o-phenylendiamin über, das in einem Reagensglas aufgefangen wird und bald erstarrt. Es bildet eine gelblichweisse

Krystallmasse, die sich sehr leicht dunkel färbt. Da seine Oxydierbarkeit in Lösung eine noch viel grössere ist und auch die Verluste während des ganzen Verlaufs der Operation nicht unbedeutende sind, konnte keine gute Ausbeute erzielt werden. Sie betrug im günstigsten Falle etwa 15 g = 60 % der theoretischen Menge, berechnet auf Nitrophenetidin, oder = 35 %, berechnet auf das angewandte Phenacetin. Der Schmelzpunkt lag bei 76°.

Opiansäure [1],

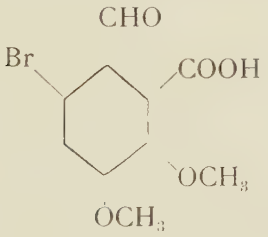


50 g Narkotin werden in einem Gemisch von 750 g Wasser und 75 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser ins Sieden versetzten Lösung werden in (namentlich anfangs *sehr*) kleinen Teilen 75 g Braunstein ziemlich rasch zugesetzt, dann die Flüssigkeit noch etwa 1 ½—2 Stunden im Sieden erhalten und noch heiss vom ungelöst gebliebenen Braunstein abfiltriert. Aus dem erkaltenden Filtrate krystallisiert die

[1] Matthiesen und Forster, Journ. of the Chem. Soc. of London. New. Ser. **1**, 345 (1863).

Opiansäure in Form gelblichweisser, feiner Prismen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 148° schmelzen und genügend rein sind. Die Ausbeute betrug 18-19 g = 71-74 % der theoretischen.

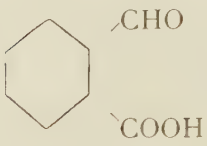
Bromopiansäure [1],



10,5 g Opiansäure werden in 20 g 10 %iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 20 g (6,6 ccm) Brom in ebenfalls 10 %iger Natronlauge versetzt. Das klare (event. filtrierte) Gemisch wird in 1 Liter auf 80° erhitztes Wasser gegossen und zu der ein wenig getrübten, warmen Lösung allmählich unter Umrühren verdünnte überschüssige Schwefelsäure hinzugefügt. Es scheidet sich bald ein etwas rötlich gefärbter Niederschlag aus, der nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und aus kochendem Wasser oder bequemer aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Die erhaltene, rein weisse Bromopiansäure schmilzt bei 203-204°.

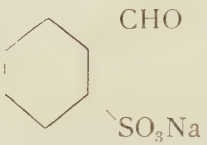
[1] Verfahren nach Bistrzycki-Sienicki, vergl. Sienicki, Inaug.-Dissert., Freiburg i. d. Schweiz, 1901.

Die Phtalaldehydsäure,



wurde von B. Siegfried in Zofingen,

das o-benzaldehydsulfosaure Natrium,



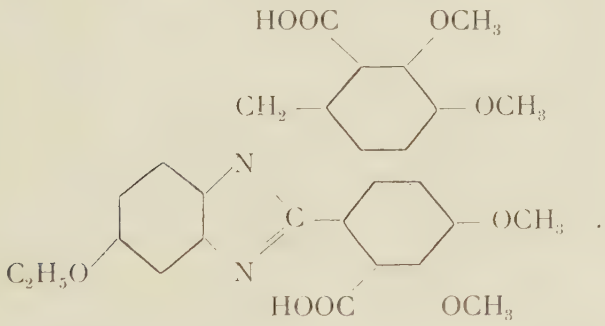
von J. G. Geigy und Co. in Basel bezogen.

II.

Kondensationen von m-Aethoxy-o-phenylendiamin mit Benzaldehyd-o-carbonsäuren.

Es wurde zunächst die Reaktion zwischen dem Äthoxyphenylendiamin und der Opiansäure studiert, da letztere Säure viel leichter zugänglich ist als die allerdings einfacher zusammengesetzte Phtalaldehydsäure :

m-Aethoxyphenylen-opianaldehydinsäure,



Die klare, heisse, alkoholische Lösung von 1,5 g (1 Mol.) m-Äthoxy-o-phenylendiamin wurde in die gleichfalls heisse, konzentrierte und klar filtrierte,

alkoholische Lösung von 4,2 g (2 Mol.) Opiansäure gegossen, wobei sich die Flüssigkeit braun färbte und nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag ausschied. Nachdem das Gemisch noch über Nacht im verschlossenen Gefässe gestanden hatte, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und für die Analyse bei 80° getrocknet. Der Körper konnte nicht umkrystallisiert werden, weil er sich beim Erhitzen mit den Lösungsmitteln leicht zersetzte ; selbst bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches veränderte er sich allmählich. Wie sich später herausstellte, bildete sich beim Erhitzen die unten beschriebene m-Äthoxyphenylen-opianamidinsäure, weshalb auch von dem von Bistrzycki [1] angegebenen Verfahren für diesen Fall insofern abgewichen wurde, als die zusammengegossenen, heissen Lösungen des Diamins und der Opiansäure nicht mehr erhitzt wurden [2].

Die Substanz bestand aus hellgelben, mikroskopischen, wetzsteinförmigen Krystallen, die bei 183-184° unter Zersetzung schmolzen. Sie war löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen mit

[1] B. **23**, 1043 (1890).

[2] Die Analysen des nach jenem Verfahren (mit nachträglichem Aufkochen) dargestellten und mit Alkohol ausgewaschenen, sowie des aus Chloroform-Ligroin umkrystallisierten Körpers ergaben zuviel Kohlenstoff und zuviel Stickstoff, was sich durch die Beimengung der Amidinsäure erklärt.

Wasser sofort wieder verschwand, und wurde von verdünnter Natriumcarbonatlösung leicht aufgenommen. Die Ausbeute an mit Alkohol ausgewaschenem Produkt betrug ungefähr 3 g = 56 % der theoretischen Menge.

Die Kohlenwasserstoff- [1] und Stickstoffbestimmungen [2] gaben folgende Resultate :

I. 0,1550 g Substanz gaben
0,3578 g Kohlendioxyd und
0,0768 g Wasser.

II. 0,1406 g Substanz gaben
7,40 ccm feuchten Stickstoff bei
23° und 708 mm Barometerstand.

III. 0,1981 g Substanz gaben
0,4558 g Kohlendioxyd und
0,0973 g Wasser.

IV. 0,1966 g Substanz gaben
9,80 ccm feuchten Stickstoff bei
18,5° und 708 mm Barometerstand.

	Gefunden :				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{28}H_{28}N_2O_9$:
C	62,96	—	62,75	—	62,69 %
H	5,50	—	5,46	—	5,22 %
N	—	5,55	—	5,37	5,22 %.

[1] Alle Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden, wenn nichts anderes vermerkt ist, mit Bleichromat im Sauerstoffstrome ausgeführt.

[2] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparate [B. **13**, 885 (1880)] aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen.

Diese analytischen Zahlen, besonders der Stickstoffgehalt beweisen, dass der Körper durch Zusammentreten von *einem* Molekül des Diamins und *zwei* Molekülen Opiansäure unter Wasseraustritt entstanden ist:

$$C_8H_{12}N_2O + 2\,C_{10}H_{10}O_5 - 2\,H_2O = C_{28}H_{26}N_2O_9 .$$

Äthoxyphenylen-diamin. Opiansäure. Äthoxyphenylen-Opianaldehydinsäure.

Die leichte Löslichkeit in verdünnter, kalter Natriumcarbonatlösung beweist seine saure Natur. Aus diesen Gründen und nach den in der Einleitung [1] gemachten Ausführungen muss ihm also die in der Überschrift gegebene Konstitution eines Aldehydins zuerteilt werden.

Es ist dies ein von den früher gemachten Erfahrungen abweichendes Resultat, indem bisher nur bei negativ substituierten o-Aldehydsäuren (Brom- und Nitroopiansäure [2]) die Bildung der Aldehydincarbonsäuren beobachtet wurde, während z. B. die Opiansäure selbst Amidincarbonsäuren [3] ergeben hatte.

Nach der bisher gebräuchlichen Bezeichnungsweise müsste die Verbindung Äthoxyphenylen-aldehydin-dimethoxybenzenyl-o-Carbonsäure genannt werden.

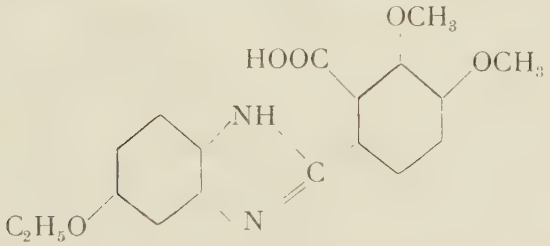
[1] Siehe S. 14-16.

[2] Bistrzycki u. Cybulski, B. **25,** 1987 (1892); Bistrzycki u. Heiberg, vergl. Heiberg, Inaug.-Dissert., Freiburg i. d. Schweiz, 1898.

[3] Bistrzycki, B. **24,** 627 (1891) u. an den in Anm. 2 citierten Stellen.

Da jedoch dieser Name zu lang und deshalb unübersichtlich erschien, wurde die in der Überschrift gebrauchte kürzere Bezeichnung gewählt.

m-Aethoxphenylen-opianamidinsäure,



Da bei der Darstellung des vorigen Körpers beobachtet wurde, dass beim Erhitzen der gemischten Lösungen des Diamins und der Opiansäure neben der Aldehydinsäure noch ein anderer Körper entstehe, wahrscheinlich die eigentlich erwartete Amidincarbonsäure, so wurde das genau wie bei der Darstellung der Aldehydinsäure bereitete Reaktionsgemisch ungefähr eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Während des Kochens schied sich nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden ein gelblich- bis rötlich-weiss gefärbter Niederschlag aus. Nach völligem Erkalten wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute war nicht sehr günstig.

Die Substanz wurde aus viel heissem Methylalkohol in langen, farblosen, mikroskopischen Prismen erhalten, die bei 224° unter Gelbfärbung und Zersetzung schmolzen. Sie war ziemlich leicht löslich in Eisessig,

sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Methylalkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Aceton, Benzol, Chloroform. Durch ihre leichte Löslichkeit in verdünnter, kalter Natriumcarbonatlösung wurde sie als Säure charakterisiert. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war farblos.

Die Analysen der bei 80° getrockneten Substanz gaben folgende Werte :

I. 0,1766 g Substanz gaben
0,4079 g Kohlendioxyd und
0,0900 g Wasser.

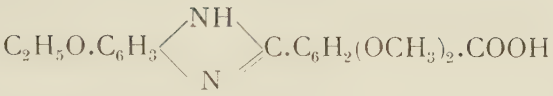
II. 0,1943 g Substanz gaben
14,50 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 710 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{18}N_2O_5$:
C	62,99	—	63,16 %
H	5,66	—	5,26 %
N	—	8,11	8,19 %

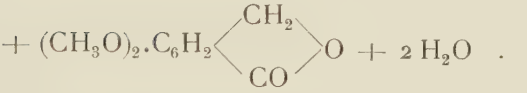
Die Analyse zeigt, dass der Körper, im Gegensatz zum vorigen, durch Vereinigung von *je einem* Molekül Diamin und Opiansäure entstanden ist. Seine Entstehungsweise lässt sich nach dem in der Einleitung (S. 16–18) Gesagten durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$C_2H_5O.C_6H_3(NH_2)_2 + 2\,(CH_3O)_2.C_6H_2\begin{matrix}CHO\\COOH\end{matrix} =$$

Äthoxyphenylendiamin — Opiansäure



Äthoxyphenylen-opianamidinsäure



Mekonin.

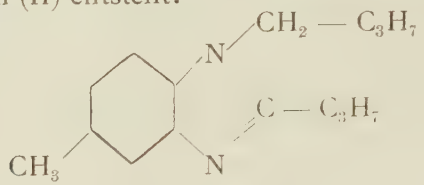
Die saure Natur der Verbindung sowie besonders ihre Fähigkeit, das unten beschriebene Phtalamidon zu bilden, bestätigen ihren Charakter als Amidincarbonsäure, deren genauere Konstitution [1] die Überschrift gibt. Die Säure kann nach der bisherigen Nomenklatur Äthoxyphenylenamidindimethoxy-benzenyl-o-carbonsäure oder zweckmässiger und kürzer Äthoxyphenylen-opianamidinsäure genannt werden.

Es zeigt sich also, dass das m-Äthoxy-o-phenylendiamin befähigt ist, mit Opiansäure beide Klassen der bis jetzt bei der Einwirkung von o-Aldehydsäuren auf o-Diamine beobachteten Körper zu bilden, sowohl eine Aldehydin- als auch eine Amidincarbonsäure. Es entspricht diese Thatsache den von Hinsberg [2] bei der Einwirkung von Aldehyden der Fettreihe auf m-p-Toluylendiamin gemachten Beobachtungen, nach welchen z. B. bei Anwendung von

[1] Vergl. Einleit. S. 11-13, aber auch S. 16.
[2] B. **20,** 1585 (1887).

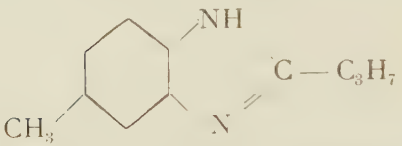
Isobutyraldehyd, sowohl ein Aldehydin (I) als auch ein Amidin (II) entsteht.

I.



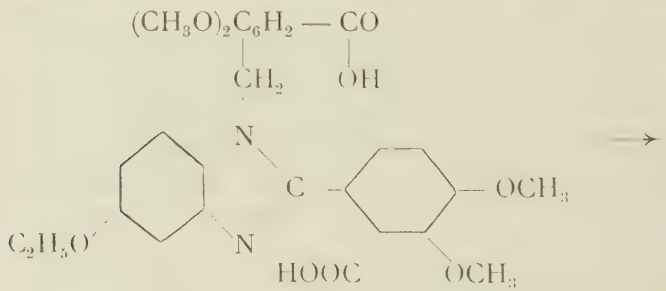
Toluisobutyraldehydin.

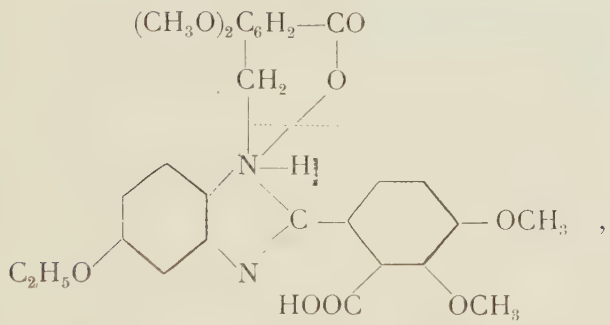
II.



m-Methyl-α-isopropylbenzimidazol
(Toluisobutyramidin).

Die bei der Beschreibung der Äthoxyphenylen-opian-aldehydinsäure (S. 30) erwähnte Bildung der Amidinsäure beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der ersteren ist ein bemerkenswerter Vorgang, der als eine Abspaltung von Mekonin aus der Aldehydinsäure betrachtet werden kann. Die Reaktion wird verständlicher, wenn man sich vorstellt, dass die Aldehydinsäure, welche gleichzeitig basischen und sauren Charakter besitzt, vielleicht ein inneres Salz bildet:





ganz so wie man ja auch für das Glykokoll die Formel eines inneren Salzes in Betracht zieht :

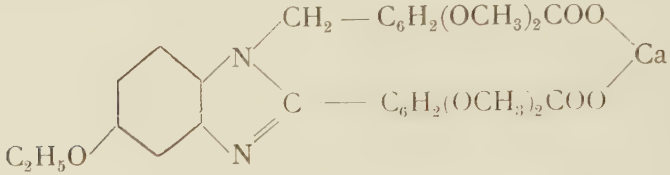
Die Abspaltung von Mekonin würde sich dann in der Weise vollziehen, wie sie die punktierte Linie andeutet. Thatsächlich haben ja auch Bistrzycki und Heiberg [1] die Abspaltung von Mekonin bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Opiansäure nachgewiesen.

Calciumsalz der m-Aethoxyphenylen-opianaldehydinsäure.

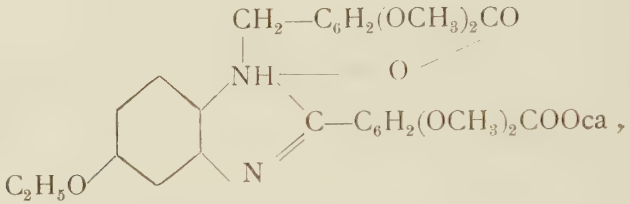
Die m-Äthoxyphenylen-opianaldehydinsäure wurde in wenig Wasser mit Hülfe von einigen Tropfen Ammoniak gelöst und überschüssige Chlorcalciumlösung zugesetzt. Alsbald fiel ein dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Die bei der Analyse für

[1] Heiberg, Inaug.-Dissert., Freiburg i. d. Schweiz, 1898, S. 26.

Calcium erhaltenen Zahlen stimmten jedoch auf keines der in Betracht kommenden Salze [1],



oder



vielmehr muss angenommen werden, dass ein Gemisch der beiden Salze vorlag. Merkwürdiger Weise entsprechen die erhaltenen Werte einer Vereinigung von je einem Molekül der erwähnten Salze.

I. 0,1876 g Substanz gaben, bei 110° getrocknet und mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht,
0,0328 g Calciumsulfat.

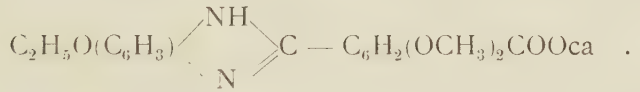
II. 0,2085 g Substanz gaben, im Vacuum getrocknet und behandelt wie bei I,
0,0365 g Calciumsulfat.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2O_9Ca$ + $C_{28}H_{27}N_2O_9ca$:
	I.	II.	
Ca	5,14	5,15	5,31 %

[1] ca = $^1/_2$ Ca.

Das Calciumsalz der m-Äthoxyphenylen-opian-*amidin*-säure (5,54 % Ca), an dessen Entstehung wegen der leichten Zersetzlichkeit der Aldehydinsäure gedacht werden könnte, kann deshalb kaum in Frage kommen, weil bei der unten (Seite 42) beschriebenen, analog zusammengesetzten m-Äthoxyphenylenbromopianaldehydinsäure das gleiche Verhalten beobachtet wurde und hier die aus dem Natriumsalz erhaltene Säure mit der Äthoxyphenylenbromopianaldehydinsäure identifiziert werden konnte [1].

m-Aethoxyphenylen-opianamidinsaures Calcium,



Versetzt man die mit Hülfe von etwas Ammoniak hergestellte wässrige Lösung der m-Äthoxyphenylen-opianamidinsäure mit Calciumchloridlösung, so scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

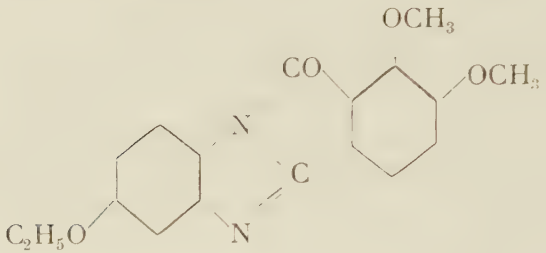
Abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei 120–125° getrocknet, lieferte er folgende Analyse :

0,4766 g Substanz gaben
0,0942 g Calciumsulfat,

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_5ca$:
Ca 5,81	5,54 %.

[1] Vergl. S. 45.

m-Aethoxyphenylen-dimethoxyphtalamidon.



Die m-Äthoxyphenylen-opianamidinsäure wurde kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Sie ging dabei mit gelber Farbe in Lösung. Nach dem Erkalten wurde ungefähr ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt und öfters umgeschüttelt. Indem das überschüssige Essigsäureanhydrid allmählich hydratisiert wurde, schied sich ein gelber, krystallinischer Körper in guter Ausbeute ab. Derselbe wurde abgesaugt und im Vacuumexsiccator über Natronkalk getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird er in gelben, teilweise zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln erhalten, die schwer löslich sind in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser. In verdünnter Natriumcarbonatlösung sind sie auch beim Kochen unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure färben sie gelbrot; die Farbe der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung verschwindet nach einiger Zeit oder beim Kochen. Die alkoholische Lösung der Substanz wird durch einen

Tropfen Alkali sofort entfärbt. Auf Zusatz von wenig Salzsäure oder viel Wasser scheidet sich dann ein weisser Körper aus [1]. Der Schmelzpunkt des Phtalamidons lag bei 152-154°. Bei 100° getrocknet, lieferte es folgende analytischen Zahlen :

I. 0,1307 g Substanz gaben
0,3195 g Kohlendioxyd und
0,0610 g Wasser [2].

II. 0,1663 g Substanz gaben
13,60 ccm feuchten Stickstoff bei
21° und 712 mm Barometerstand.

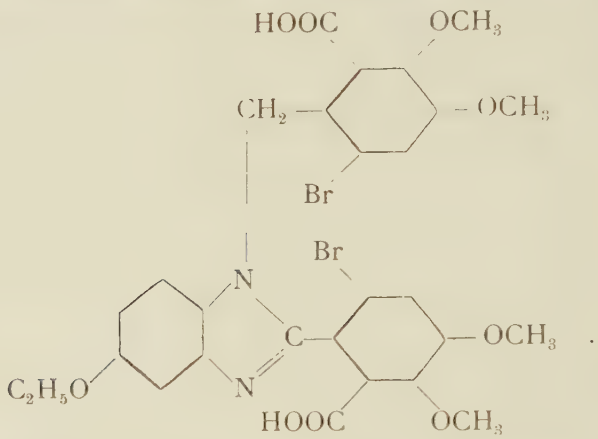
	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{16}N_2O_4$:
C	66,67	—	66,67 %
H	5,18	—	4,94 %
N	—	8,76	8,64 %.

Die Analyse, die Entstehungsweise, die Farbe und die oben angeführten Reaktionen lassen erkennen, dass der Körper das durch Wasseraustritt aus der m-Äthoxyphenylen-opianamidinsäure entstandene Phtalamidon ist.

[1] Diese Reaktionen der Phtalamidone sind bereits in den schon citierten Arbeiten von Bistrzycki, Cybulski und Heiberg angeführt.

[2] Mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt.

m-Aethoxyphenylen-bromopianaldehydinsäure,



Zu der heissen, klar filtrierten, alkoholischen Lösung von 5,78 g (2 Mol.) Bromopiansäure wurde eine ebenfalls heisse, alkoholische Lösung von 1,52 g (1 Mol.) m-Äthoxy-o-phenylendiamin hinzugefügt und die Mischung aufgekocht. Beide Lösungen waren ziemlich konzentriert. Beim Erkalten der klaren gelbbraunen Flüssigkeit schied sich ein schwach gelb gefärbter, gut krystallisierter Niederschlag aus, der nach 24 Stunden abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Eine weitere Reinigung wurde unterlassen, weil zu befürchten war, dass, wie bei der Äthoxyphenylen-opianaldehydinsäure, eine Zersetzung eintreten könne. Die Ausbeute war fast die theoretisch mögliche. Der Körper bestand aus vierseitigen, mikroskopischen Blättchen und schmolz bei 209° unter Gelbfärbung und Zersetzung. Er war

löslich in Eisessig und Chloroform, kaum löslich in Alkohol, Toluol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war anfangs orange, färbte sich dann gelbrot und schliesslich carmoisinrot; beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser verschwand die Färbung sofort. Verdünnte Natriumcarbonatlösung vermochte den Körper in der Kälte kaum zu lösen, wohl aber beim Erhitzen und zwar mit gelber Farbe; beim Erkalten schied sich das Natriumsalz in gelben, mikroskopischen Krystallen aus. Die Säure wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse:

I. 0,1942 g Substanz gaben
0,3452 g Kohlendioxyd und
0,0707 g Wasser.

II. 0,2415 g Substanz gaben
0,1305 g Bromsilber (nach Carius).

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{28}H_{26}N_2Br_2O_9$:
C	48,48	—	48,41 %
H	4,04	—	3,75 %
Br	—	22,99	23,05 %.

Der Stickstoff wurde nur qualitativ nachgewiesen.

Nach seiner Entstehungsweise und den analytischen Daten muss dieser Körper, wie auch der *zuerst* aus m-Äthoxy-o-phenylendiamin und Opiansäure erhaltene, für eine Aldehydinsäure angesehen werden.

Er ist entstanden durch Vereinigung von *einem* Molekül des Diamins mit *zwei* Molekülen Bromopiansäure unter Austritt von zwei Molekülen Wasser, wie es die folgende Gleichung veranschaulicht :

$$C_8H_{12}N_2O + 2\,C_{10}H_9BrO_5 = C_{28}H_{26}N_2Br_2O_9 + 2\,H_2O\,.$$

Die Konstitutionsformel des « m-Äthoxyphenylen-bromopianaldehydinsäure » zu benennenden Körpers ist daher derjenigen der m-Äthoxyphenylenopian-aldehydinsäure entsprechend.

Da das m-Äthoxy-o-phenylendiamin mit Opiansäure bei längerem Kochen eine Amidinsäure lieferte, so lag es nahe, den analogen Versuch auch mit der Bromopiansäure auszuführen. Jedoch wurde nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler ebenfalls die Aldehydinsäure erhalten, wie aus dem Schmelzpunkt, der Farbe, Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen des entstandenen Produktes hervorging.

Natriumsalz der m-Aethoxyphenylen-bromopian-aldehydinsäure.

Wird die m-Äthoxyphenylen-bromopianaldehydinsäure mit überschüssiger verdünnter Natriumcarbonatlösung bis zur Lösung gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten in gelblichen, wetzsteinförmigen, teilweise sternförmig vereinigten, mikroskopischen Krystallen ein Natriumsalz von der analogen Zusammensetzung wie das Calciumsalz der Äthoxyphenylen-opianaldehydinsäure aus (S. 37). Die Analysen des aus Wasser umkrystallisierten und bei 120-130° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen :

I. 0,2050 g Substanz gaben, mit konzentrieter Schwefelsäure abgeraucht,
0,0311 g Natriumsulfat.

II. 0,3780 g Substanz gaben
0,0556 g Natriumsulfat.

III. 0,2138 g Substanz gaben
0,0326 g Natriumsulfat.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{28}H_{24}N_2Br_2O_9Na_2$ | $C_{28}H_{25}N_2Br_2O_9Na$:
Na	4,91	4,76	4,94	4,75 %

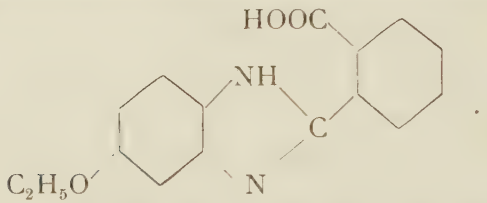
Wegen des bei der Äthoxyphenylen-opianaldehydinsäure beobachteten leichten Überganges in die entsprechende Amidinsäure kam auch das Natriumsalz der Äthoxyphenylenbromopianamidinsäure, das 5,19 % Na enthalten würde, in Betracht. Deshalb wurde aus dem Natriumsalz durch Erwärmen mit Eisessig und Zusatz von etwas Wasser die Säure frei gemacht. Die Krystallform war dieselbe, wie die der aus dem Diamin und Bromopiansäure gewonnenen Säure. Der Schmelzpunkt lag zwar etwas tiefer als bei letzterer Säure und die Farbe war etwas gelblicher, jedoch liess eine ausgeführte Stickstoffbestimmung kein Zweifel darüber, dass die *Aldehydin*säure vorliege:

0,1148 g Substanz gaben
4,40 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 719 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2Br_2O_6$:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2BrO_5$:
N 4,24	4,03	6,65 %.

Mithin war das Salz der Äthoxyphenylen-bromopianamidinsäure ausgeschlossen.

m-Aethoxyphenylen-phtalamidinsäure,



Die ebenso wie bei der m-Äthoxyphenylen-opianaldehydinsäure dargestellten und gemischten Lösungen von 1,52 g (1 Mol.) m-Äthoxy-o-phenylendiamin und 3,00 g (2 Mol.) Phtalaldehydsäure wurden einige Minuten zum Sieden erhitzt. Aus der klaren, gelbbraunen Lösung schied sich beim Erkalten eine gelblichweisse, körnige Masse aus, deren Schmelzpunkt nach dem Absaugen, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen 222° betrug. Die Ausbeute war ungefähr 2 g = 71 % der von der Theorie verlangten Menge. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der nahezu weisse, krystallinische Körper bei 228° unter Zersetzung, nachdem er sich schon vorher gelb gefärbt hatte (vergleiche Seite 52). Das Umkrystallisieren war ziemlich verlustreich, da nur noch 1,3 g = 46 % der theoretischen Menge erhalten wurden. Der Körper war

löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser, Toluol und Aceton. Von verdünnter Natriumcarbonatlösung wurde er leicht aufgenommen, ebenso von konzentrierter Schwefelsäure und zwar ohne Färbung. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,1735 g Substanz gaben
0,4332 g Kohlendioxyd und
0,0830 g Wasser.

II. 0,1857 g Substanz gaben
16,7 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 707 mm Barometerstand [1].

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{14}N_2O_3$:
C	68,09	—	68,08 %
H	5,31	—	4,96 %
N	—	9,69	9,93 %.

Der vorliegenden Verbindung muss aus den gleichen Gründen, wie dem aus Äthoxy-o-phenylendiamin und Opiansäure an *zweiter* Stelle erhaltenen Körper, die Konstitution einer Amidincarbonsäure zuerkannt werden. Ihre Entstehungsweise findet in folgender Gleichung Ausdruck :

[1] Die Stickstoffbestimmung wurde mit Bleichromat ausgeführt, da mit Kupferoxyd zu niedrige Werte erhalten worden waren (8,79 und 8,83 % N). Der erhaltene Stickstoff erwies sich beim Mischen mit Luft als frei von Stickoxyd.

$$C_2H_5O.C_6H_3(NH_2)_2 + 2\,C_6H_4\begin{cases}CHO\\COOH\end{cases} =$$

Äthoxyphenylendiamin. Phtalaldehydsäure.

$$C_2H_5O.C_6H_3\begin{cases}NH\\N\end{cases}C - C_6H_4 - COOH$$ [1]

Äthoxyphenylen-phtalamidinsäure.

$$+ 2\,H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}O \quad .$$

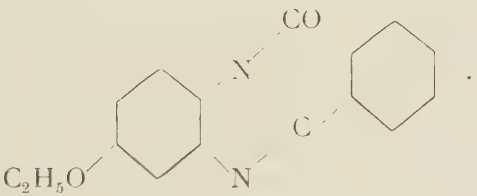
Phtalid.

Da die Opiansäure mit m-Äthoxy-o-phenylendiamin sowohl eine Amidin- wie auch eine Aldehydinsäure (erstere bei längerem Erhitzen, letztere bei kurzem Aufkochen oder besser beim blossen Vermischen der heissen Lösungen des Diamins und der Säure) bildete, so hätte man das Gleiche auch von der analog zusammengesetzten Phtalaldehydsäure erwarten können. Jedoch wurde schon bei kurzem Aufsieden der gemischten, heissen Lösungen des Diamins und der Phtalaldehydsäure wesentlich die Amidinsäure erhalten. (Bei einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler unterschied sich das gewonnene Rohprodukt von dem auf erstere Art erhaltenen im Schmelzpunkt nur wenig; derselbe betrug 223–224 bezw. 222°). In der Kälte wurde zwar ein Körper mit bedeutend niedrigerem Schmelzpunkt (148–154°) er-

[1] Über die Bildung von Phtalid vergl. Einleit. S. 17 und 18.

halten. Er bestand jedoch den äusseren Eigenschaften nach zum grossen Teil aus Amidinsäure. Deshalb und weil auf die unten folgende Darstellung des Phtalamidons schon sehr viel Material verwendet worden war, wurde dieses Produkt nicht näher untersucht.

m-Aethoxyphenylen-phtalamidon,



Das m-Äthoxyphenylen-phtalamidon wurde ebenso aus der m-Äthoxyphenylen-phtalamidinsäure dargestellt, wie das m-Äthoxyphenylen-dimethoxyphtalamidon aus der zugehörigen Säure. Der ausfallende gelbe, krystallinische Körper wurde (nach dem Absaugen) über Natronkalk im Vacuum getrocknet. Die Aubeute betrug 96 % der theoretisch berechneten Menge. Ein scharfer Schmelzpunkt der Substanz war auffallender Weise nicht zu erhalten. Verschiedene Proben schmolzen ungefähr zwischen 130 und 180°. Durch Umkrystallisieren (auch zweimaliges) aus den verschiedendsten Lösungsmitteln war kein wesentlich schärferer Schmelzpunkt zu erzielen. Andererseits konnte unter dem Mikroskop keine fremde Beimengung entdeckt werden. Deshalb wurde schliesslich das bei 100° getrocknete Rohprodukt verbrannt.

I. 0,1596 g Substanz gaben
0,4258 g Kohlendioxyd und
0,0706 g Wasser.

II. 0,1774 g Substanz gaben
15,40 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 714 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{12}N_2O_2$:
C	72,76	—	72,73 %
H	4,91	—	4,55 %
N	—	9,49	10,61 %.

Zwei mit Bleichromat ausgeführte Stickstoffbestimmungen lieferten 9,77 und 9,71 % N. Die Analyse der aus Toluol umkrystallisierten und bei 100 bis 112° getrockneten Substanz ergab noch weniger brauchbare Zahlen (7,44 und 7,55 % N mit Kupferoxyd und 7,50 % mit Bleichromat verbrannt).

Trotz des ungenauen Schmelzpunktes und der zu niedrigen Stickstoffzahlen musste der Körper im Wesentlichen aus m-Äthoxyphenylenphtalamidon bestehen, da er die für die Phtalamidone charakteristischen Eigenschaften [1] zeigte. Er löste sich in verdünnter Natriumcarbonatlösung selbst beim Kochen nicht, konzentrierte Schwefelsäure nahm ihn mit orangegelber Farbe auf, die nach dem Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit oder schneller beim Kochen verschwand. Die gelbe alkoholische Lösung wurde auf Zusatz von einem Tropfen Alkali sofort entfärbt

[1] Vergl. S. 41, Anm. 1.

und schied auf Zusatz von wenig Salzsäure oder viel Wasser einen weissen Niederschlag aus. Durch Erwärmen mit verdünnter wässriger Kalilauge löste sich der Körper ohne Färbung, und die Lösung schied beim Ansäuern einen weissen Niederschlag, die m-Äthoxyphenylenphtalamidinsäure (Smp. 228°), aus.

Es wurde daher versucht, durch abgeänderte Verfahren bei der Darstellung das Phtalamidon reiner zu erhalten; und zwar wurde die m-Äthoxyphenylenphtalamidinsäure sowohl längere Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, als auch nur bis zur Lösung erhitzt. In beiden Fällen resultierte dasselbe Produkt, wie das erste Mal. Es erwies sich auch als gleichgültig, ob man mit oder ohne Zusatz von Wasser krystallisieren liess.

Es lag daher der Gedanke nahe, dass schon die Amidinsäure nicht vollständig rein war, welche Ansicht dadurch an Wahrscheinlichkeit gewann, dass auch schon bei ihr der Stickstoffgehalt ein etwas zu niedriger war. (Vergl. Seite 47). Das Nächstliegende war, anzunehmen, dass die Amidinsäure durch geringe Mengen der Aldehydinsäure verunreinigt sei, deren Kohlenstoffgehalt nur wenig höher, deren Stickstoffgehalt aber niedriger ist, als derjenige der Amidinsäure. (Die Aldehydinsäure würde 69,23 % C und 6,73 % N enthalten, ihr Anhydrid, das sich beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid bilden könnte, 72,36 % C und 7,04 % N). Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass mit Opiansäure beide Arten von Verbindungen erhalten worden waren und auch Hinsberg bei der Einwirkung von Aldehyden der

Fettreihe auf o-Diamine beide Klassen von Körpern nebeneinander aufgefunden hatte[1]. Entsprechend dieser Annahme musste der Fehler, der für die Amidinsäure nur unbedeutend war, für das Phtalamidon vergrössert werden, da durch die eintretende Anhydridbildung der beigemengten Aldehydinsäure der Stickstoffgehalt nicht in demselben Masse erhöht wird, wie bei der Anhydrisierung der Amidinsäure. Der noch geringere Stickstoffgehalt des umkrystallierten Phtalamidons erklärt sich leicht durch die Annahme, dass das vermutlich schwer lösliche Anhydrid der Aldehydinsäure zuerst auskrystallisierte, während der grösste Teil des ziemlich leicht löslichen Phtalamidons in Lösung blieb.

Veranlasst durch diese Erwägungen wurde versucht, die Phtalamidinsäure durch eine andere Reinigung in brauchbarerer Form zu erhalten. Das wurde endlich dadurch erreicht, dass die Lösung der rohen Phtalamidinsäure in Eisessig zunächst mit Wasser versetzt wurde, wodurch ein verhältnismässig reichlicher Niederschlag (etwa die Hälfte der angewandten Menge) vom Schmelzpunkt 267-268° ausgefällt wurde, der die Verunreinigungen enthielt[2]. Wurde das essigsaure Filtrat davon auf ein kleines Volumen eingedampft und heiss filtriert, so krystallierte beim Erkalten ein fast rein weisses Produkt aus, das bei 238° unter Zersetzung und Gelbfärbung schmolz[3].

[1] Vergl. S. 35.

[2] Eine Analyse des daraus hergestellten und aus Alkohol umkrystallisierten Phtalamidons ergab 7,28 % N.

[3] Vergl. auch S. 46.

Es wurde, wie oben angegeben, mit Essigsäureanhydrid behandelt. Auf Zusatz von wenig Wasser schied sich nach öfterem Schütteln das Phtalamidon in mikroskopischen, teilweise sternförmig vereinigten Nadeln aus. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch es in mikroskopischen, gelben, flachen Prismen oder gleichfarbigen, mikroskopischen Nadeln erhalten wurde, die bei 152° nach vorherigem allmählichen Erweichen schmolzen. Es war ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, noch schwerer in Ligroin, sehr leicht löslich in Eisessig und Toluol, am leichtesten in Chloroform. In Wasser war es so gut wie unlöslich. Bei 80° getrocknet, lieferte es folgende Analyse :

0,1148 g Substanz gaben
11,10 ccm feuchten Stickstoff bei
15,5° und 716 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$:
N 10,67	10,61 %.

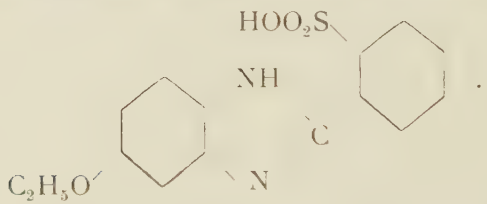
Somit konnte der erhaltene Körper als das gesuchte Phtalamidon betrachtet werden, zumal er auch sämtliche, oben schon angegebene, für die Phtalamidone charakteristische Eigenschaften besass.

III.

Kondensation von m-Aethoxy-o-phenylendiamin mit Benzaldehyd-o-sulfosäure.

Da das Natriumsalz der Benzaldehyd-o-sulfosäure leichter zugänglich ist, als die bis jetzt nur in Syrupform erhaltene Säure selbst [1], so wurde bei den folgenden Kondensationen anstatt letzterer ihre Natriumverbindung in saurer Lösung angewandt.

m-Aethoxyphenylen-benzamidin-o-sulfosäure,



Die heisse Lösung von 1,52 g (1 Mol.) m-Äthoxy-o-phenylendiamin in 50 %iger Essigsäure wurde zu der heissen, ziemlich konzentrierten, wässrigen Lösung von 4,16 g (2 Mol.) benzaldehyd-o-sulfosaurem Natrium gegossen, wobei sich die Mischung rotbraun färbte. Sie wurde nun so lange zum Sieden erhitzt, bis sich der alsbald ausfallende, schwach

[1] Vergl. Einleit. S. 21.

blaugrün gefärbte Niederschlag nicht mehr vermehrte. Nach völligem Erkalten wurde der feinpulverige Niederschlag abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf Thon gestrichen. Die Ausbeute betrug rund 2 g = 63 % der von der Theorie verlangten Menge. Die so gewonnene Substanz wurde aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert. Da sich hierbei nur eine geringe Menge aus der Lösung ausschied, wurde das Filtrat durch Abdestillieren des Alkohols auf ein kleines Volumen eingeengt, woraus eine zweite, ebenfalls genügend reine Portion auskrystallisierte. Dennoch wurde nur wenig mehr als die Hälfte des Rohproduktes gewonnen. Der Körper bildete weisse Krystallschuppen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigten, sondern beim Erhitzen allmählich verkohlten, wie die meisten Sulfosäuren. Er war schwer löslich in Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform und merkwürdiger Weise auch in Wasser fast unlöslich. Verdünnte Natriumcarbonatlösung nahm ihn leicht auf. Er wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

I. 0,1742 g Substanz gaben
0,3608 g Kohlendioxyd und
0,0757 g Wasser.

II. 0,2049 g Substanz gaben
16,3 ccm feuchten Stickstoff bei
17,5° und 715,5 mm Barometerstand.

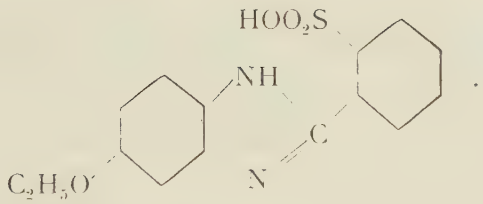
III. 0,1928 g Substanz gaben
0,1394 g Baryumsulfat (nach Carius).

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{14}N_2SO_4$:
C	56,49	—	—	56,60 %
H	4,83	—	—	4,40 %
N	—	8,70	—	8,80 %
S	—	—	9,93	10,06 %.

Aus der Analyse ist ersichtlich, dass ein Körper vorliegt, welcher ganz analog entstanden gedacht werden kann, wie die Verbindung aus dem gleichen Diamin und der Benzaldehyd-o-carbonsäure, nämlich die vorher beschriebene m-Äthoxyphenylen-phtalamidinsäure:

$$C_2H_5O.C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH_2} + OHC.C_6H_4.SO_3H = C_2H_5O.C_6H_3\langle^{NH}_{N}C.C_6H_4.SO_3H + H_2O + H_2 .$$

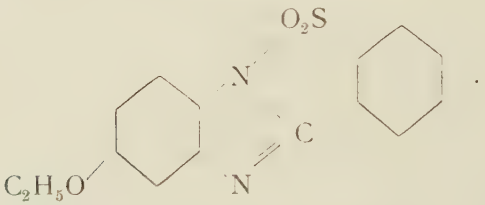
Da bei der Reaktion mit der Phtalaldehydsäure nur die Aldehydogruppe in Anspruch genommen wird, weil das Produkt sich als Säure erweist, und da auch die Verbindung aus der Sulfosäure einen sauren Charakter aufweist, so kann als sicher angenommen werden, dass auch in letzterem Fall nur die Aldehydogruppe in Reaktion getreten ist unter Bildung der analogen Verbindung, einer Amidinsulfosäure von der Formel:



Auch hier wurde versucht, durch Vereinigung der Lösungen des Diamins und der Sulfosäure *in der Kälte*, eine Aldehydinsäure zu erhalten. Es bildete sich auch thatsächlich ein gelblich- bis grauweisser Körper mit anderen Eigenschaften als die Amidinsäure ; denn er löste sich in Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol. Jedoch schien er sehr leicht zersetzlich zu sein, indem seine Lösung in Alkohol sich alsbald braunrot färbte. Er wurde deshalb nicht näher untersucht.

Es wurde ferner versucht, den Ester der Benzamidinsulfosäure darzustellen. Die Säure blieb jedoch, mit 3 %iger alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler zwei Stunden lang erhitzt, unverändert. Durch zweistündiges Erhitzen mit Äthylbromid, Kaliumhydrat und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° ging sie nur teilweise in Lösung, aus welcher durch Abdampfen ein weisses Krystallpulver erhalten wurde, das in verdünnter Natriumcarbonatlösung nicht löslich war. Der Rest der Säure war unverändert geblieben. Da die Ausbeute zu gering war, musste auf eine nähere Untersuchung dieses Produktes ebenfalls verzichtet werden.

m-Aethoxyphenylen-benzamidin-o-sulfosäure-anhydrid.



Es schien nun vor allem interessant, festzustellen, ob die m-Äthoxyphenylenbenzamidin-o-sulfosäure ein den Phtalamidonen analog konstituiertes, neutrales inneres Anhydrid bilden würde. Zu diesem Zwecke wurde die genannte Säure mit Essigsäureanhydrid gekocht, jedoch ohne Erfolg. In konzentrierter Schwefelsäure löste sich die Sulfosäure farblos, beim Erhitzen färbte sich die Lösung gelblich bis gelbbraun. Nach dem Abkühlen und Eingiessen in Eiswasser schied sich jedoch wieder die ursprüngliche Säure aus. Schliesslich wurde das Ziel unter Anwendung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erreicht. Die m-Äthoxyphenylen-benzamidin-o-sulfosäure wurde mit viel überschüssigem Phosphorpentachlorid und soviel Phosphoroxychlorid, als zur Lösung notwendig war, kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die Säure ging mit schwach gelblicher Farbe in Lösung, aus welcher sich beim Eingiessen in viel Eiswasser eine ölige Masse am Boden des Gefässes abschied. Nach einigem Schütteln verwandelte sich das Öl in einen *weissen*, käsigen Niederschlag, welcher möglichst rasch abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen wurde, da

er sich sonst leicht zersetzte. Beim Erwärmen mit verschiedenen Lösungsmitteln schied sich beim Erkalten wieder die ursprüngliche Säure aus; auch schon bei längerem Liegen schien eine Zersetzung einzutreten. Deshalb wurde das Rohprodukt in der Weise gereinigt, dass es in der Kälte möglichst rasch in Aceton gelöst und mit viel Eiswasser ausgefällt wurde, wodurch der Körper als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten wurde. Er wurde abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Einmal umkrystallisiert, war der Körper ziemlich haltbar.

Er schmolz nicht in einem siedenden Schwefelsäurebade, sondern färbte sich nur dunkel. In verdünnter Natriumcarbonatlösung war er auch beim Kochen unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich leicht mit schwach citronengelber Farbe. Auf Zusatz von Wasser entfärbte sich die Flüssigkeit und schied einen weissen Niederschlag, vermutlich die dem Körper zu Grunde liegende Säure, aus. In Wasser, Äther und Ligroin war die Substanz unlöslich, in Benzol, Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig dagegen mehr oder weniger leicht löslich.

Da die Verbindung bei einmaliger Reinigung noch chlorhaltig war (sie enthielt noch über 1,5 % Cl), musste sie für die Analyse noch zweimal durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden. Getrocknet wurde sie zunächst im Vacuum und dann bei 80° bis zur Gewichtskonstanz.

I. 0,1950 g Substanz gaben
0,4280 g Kohlendioxyd und
0,0742 g Wasser.

II. 0,1982 g Substanz gaben
16,7 ccm feuchten Stickstoff bei
19,5° und 710,5 mm Barometerstand.

III. 0,2031 g Substanz gaben
17,8 ccm feuchten Stickstoff bei
19° und 708 mm Barometerstand.

IV. 0,1937 g Substanz gaben
0,1482 g Baryumsulfat (nach Carius).

	Gefunden :				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{12}N_2SO_3$:
C	59,86	—	—	—	60,00 %
H	4,23	—	—	—	4,00 %
N	—	9,06	9,41	—	9,33 %
S	—	—	—	10,51	10,67 %.

Aus diesen Analysen und der Entstehungsweise des Körpers geht hervor, dass er durch Austritt von einem Molekül Wasser aus der Äthoxyphenylenbenzamidin-o-sulfosäure entstanden ist :

$$C_{15}H_{14}N_2SO_4 - H_2O = C_{15}H_{12}N_2SO_3 \quad .$$

Über den Ort des Wasseraustritts besteht kein Zweifel. Offenbar ist das an den Stickstoff gebundene Wasserstoffatom mit dem Hydroxyl der Sulfogruppe abgespalten worden, denn der Körper hat seinen sauren Charakter verloren.

Aus der Beschreibung der beiden aus m-Äthoxy-o-phenylendiamin und Benzaldehyd-o-sulfosäure erhaltenen Körper ersieht man, dass dieselben den

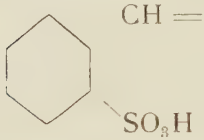
entsprechenden Verbindungen aus den Ortho-Aldehydocarbonsäuren im Allgemeinen ähnlich sind, sich aber auch in nicht unwesentlichen Punkten von ihnen unterscheiden. So die Sulfosäure besonders in ihrem Verhalten zu Essigsäureanhydrid, ihr Anhydrid dadurch, dass es nicht die für die Phtalamidone charakteristische *gelbe* Färbung besitzt. Es hätte nun nahe gelegen, das Verhalten des aus der m-Äthoxyphenylen-benzamidin-o-sulfosäure gewonnenen Anhydroproduktes in ähnlicher Weise zu studieren, wie dies bezüglich der Phtalamidone von Bistrzycki, Cybulski und Heiberg geschehen ist. Da jedoch die Ausbeute der Amidinsulfosäure eine wenig befriedigende war [1] und auch die Beschaffung der nötigen Mengen des Äthoxyphenylendiamins, besonders wegen seiner leichten Oxydierbarkeit, die nur immer eine Darstellung desselben in geringer Menge gestattete, nicht unbedeutende Schwierigkeiten bot, so wurde auf eine Weiteruntersuchung des m-Äthoxyphenylen-benzamidin-o-sulfosäureanhydrids verzichtet und das Verhalten der Benzaldehyd-o-sulfosäure zu anderen Stickstoffbasen verfolgt.

[1] Siehe S. 55.

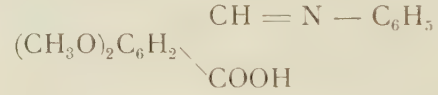
IV.

Kondensationen von Anilin und Hydrazin mit Benzaldehyd-o-sulfosäure.

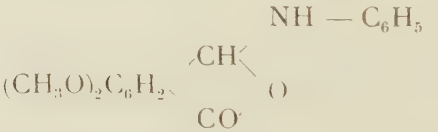
Anilidobenzaldehyd-o-sulfosäure,



Liebermann [1] und andere [2] hatten nachgewiesen, dass eine grosse Anzahl von Derivaten der Opiansäure und Phtalaldehydsäure, z. B. auch die Produkte aus einigen aromatischen Monaminen, nicht normal konstituiert sind, d. h. nach dem Schema:



sondern vorwiegend in einer isomeren Form,



[1] B. **19,** 2284 (1886); **29,** 174 (1896); **29,** 2030 (1896); **30,** 691 (1897).

[2] Liebermann und Kleemann, B. **19,** 2287 (1886). Bistrzycki, B. **21,** 2518 (1888); Allendorff, B. **24,** 2346 (1891); Glogauer, B. **29,** 2036 (1896).

auftreten, welche allerdings mehr oder minder leicht in die erstere Form umgewandelt werden kann. Es war daher von einigem Interesse festzustellen, ob auch die Benzaldehyd-o-sulfosäure ein ähnliches Verhalten zeigen würde.

Zu diesem Zwecke wurden, ähnlich wie es Liebermann für die Anilidoopiansäure angibt, die ziemlich konzentrierten, heissen, wässrigen Lösungen von 4,16 g (1 Mol.) benzaldehyd-o-sulfosaurem Natrium und 2,59 g (1 Mol.) salzsaurem Anilin zusammengegossen und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Es zeigte sich jedoch, dass beim Erhitzen leicht eine Zersetzung eintrat, indem freies Anilin als Öl ausgeschieden wurde. Deswegen wurden in einem zweiten Versuch die Lösungen der Ausgangsmaterialien kalt miteinander vermischt, wodurch nach einiger Zeit ein hellgelber Niederschlag in reichlicher Menge ausgeschieden wurde. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon betrug die Ausbeute 4,5 g = 86 % der nach der Theorie zu erhaltenden Menge. Aus Wasser umkrystallisiert, lieferte der Körper bei der Analyse zu niedrige Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffzahlen. Wahrscheinlich enthielt er Krystallwasser, das sich jedoch nicht ohne Zersetzung des Körpers entfernen liess. Aus Alkohol krystallisierte er, bei mässiger Wärme gelöst (bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung unter Abscheidung von Anilin ein), in blassgelben, mikroskopischen Prismen, die sich an der Luft nach und nach grünlich färbten und keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigten. Es trat vielmehr unter Dunkelfärbung allmählich Zersetzung

ein, bei 230° beginnend. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Auf dem Platinblech verbrannte sie ohne Rückstand, war also frei von Natrium, und brauste, mit krystallisierter Soda vermischt, beim Befeuchten mit Wasser auf. Zur Analyse wurde sie zuerst im Vacuum und dann im Trockenschrank bei 75° getrocknet. Dieselbe lieferte folgende Resultate:

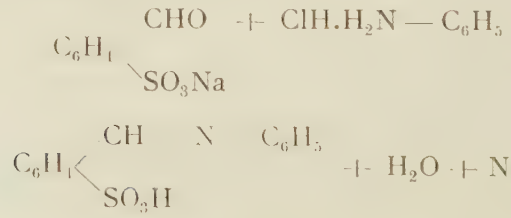
I. 0,2029 g Substanz gaben
0,4422 g Kohlendioxyd und
0,0812 g Wasser.

II. 0,1901 g Substanz gaben
9,00 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 710 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{11}NSO_3$:
C	59,44	—	59,77 %
H	4,45	—	4,21 %
N	—	5,17	5,36 %.

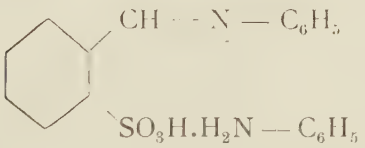
Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Aus der Analyse geht hervor, dass der Körper die der folgenden Bildungsgleichung entsprechende Zusammensetzung besitzt:



Er ist also entstanden durch Vereinigung von je einem Molekül Benzaldehydsulfosäure und Anilin unter Austritt von einem Molekül Wasser, analog der von Liebermann [1] dargestellten Anilidoopiansäure und der von Racine [2] erhaltenen Anilidophtalaldehydsäure. Von ersterer unterscheidet er sich jedoch durch seinen ausgeprägt sauren Charakter, den auch Racine bei der Anilidophtalaldehydsäure festgestellt hatte. Es dürfte ihm daher wie letzterer Säure, die in der Überschrift gebrauchte normale und nicht die für erstere Verbindung geltende tautomere Formel zuzuschreiben sein.

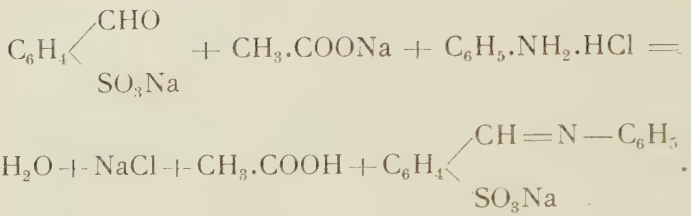
Anilidobenzaldehyd-o-sulfosaures Anilin.



Etwas anders verläuft die eben beschriebene Reaktion bei Gegenwart von Natriumacetat. 2,6 g (1 Mol.) salzsaures Anilin, 4,2 g (1 Mol.) benzaldehyd-o-sulfosaures Natrium und 2,7 g (1 Mol.) Natriumacetat wurden nacheinander in derselben Weise wie vorhin vereinigt in der Erwartung, dass das Natriumsalz der Anilidobenzaldehydsulfosäure entstehen würde, nach der Gleichung :

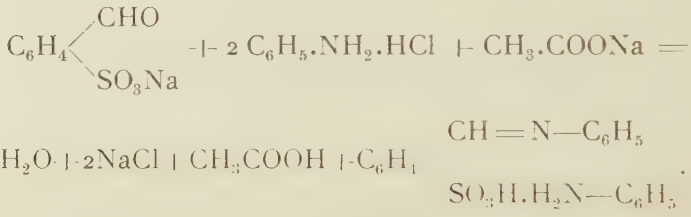
[1] B. **19,** 2284 (1886).
[2] Ann. d. Chem. **239,** 89 (1887).

I.



Wie sich jedoch aus den Eigenschaften, dem Verhalten und der Analyse des Produktes ergab, war es das Anilinsalz der Anilidobenzaldehyd-o-sulfosäure, daher nach der folgenden Gleichung entstanden:

II.



Da bei diesem Vorgang die Hälfte des nach Gleichung I angewandten benzaldehydsulfosaures Natriums und des Natriumacetats nicht in Reaktion tritt, wurden die Komponenten später in dem der Gleichung II entsprechenden Verhältnis angewandt:

Es wurden die ziemlich konzentrierten, wässrigen Lösungen von 4,16 g (1 Mol.) benzaldehydsulfosaurem Natrium, 5,18 g (2 Mol.) salzsaurem Anilin und 2,72 g (1 Mol.) Natriumacetat kalt zusammengegossen. (In der Wärme trat auch hier Zersetzung ein unter Abscheidung von Anilin). Nach Zusatz der Natriumacetatlösung erstarrte die Flüssigkeit schnell zu einem

weissen, dicken Brei, der aus mikroskopischen Nadeln bestand. Derselbe wurde nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon aus mässig verdünnten Alkohol unter gelindem Erwärmen (bei stärkerem Erhitzen Zersetzung) umkrystallisiert, wodurch er ebenfalls in farblosen, mikroskopischen Nadeln erhalten wurde, die nach vorhergehender langsamer Zersetzung unter Dunkelfärbung bei 157° schmolzen. Dieselben waren ziemlich hygroskopisch und zersetzten sich an der Luft allmählich und beim Erwärmen über 55° sehr leicht unter Grünfärbung, weshalb sie für die Analyse bei 50° im Wägegläschen getrocknet werden mussten. (Wurde bei höherer Temperatur getrocknet, so wurden zu niedrige Kohlenstoff- und Stickstoffzahlen erhalten). Die Substanz verbrannte auf dem Platinblech ohne Rückstand und liess beim Zusammenbringen mit etwas krystallisierter Soda und einem Tropfen Wasser ein Aufbrausen nicht erkennen, war daher weder Natriumsalz, noch Säure. Sie war, wie die meisten Anilinsalze, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Analysen :

I. 0,1808 g Substanz gaben
0,4254 g Kohlendioxyd und
0,0852 g Wasser.

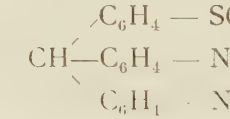
II. 0,1969 g Substanz gaben
14 ccm feuchten Stickstoff bei
16,5° und 704 mm Barometerstand.

III. 0,1941 g Substanz gaben
0,3023 Baryumsulfat (nach Carius).

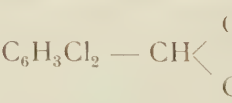
	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{19}H_{18}N_2SO_3$:
C	64,17	—	—	64,41 %
H	5,23	—	—	5,08 %
N	—	7,68	—	7,91 %
S	—	—	8,82	9,04 %.

Nach der Analyse, dem Verhalten, den Eigenschaften und der Entstehungsweise musste der Körper als das Anilinsalz der Anilidobenzaldehyd-o-sulfosäure aufgefasst werden.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich bei der Einwirkung von *tertiären* aromatischen Aminen auf benzaldehyd-o-sulfosaures Natrium ganz andere Produkte bilden. So entsteht z. B. nach Gnehm und Schüle [1] aus zwei Molekülen Dimethylanilin und einem Molekül benzaldehyd-o-sulfosaurem Natrium Tetramethyl-diamino-triphenylmethan-o-sulfosaures Natrium,



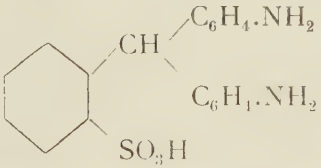
Ein dieser Verbindung analoger Körper bildet sich aus Dichlorbenzaldehyd und *Salzen* des Anilins [2]:



Diaminodichlortriphenylmethan.

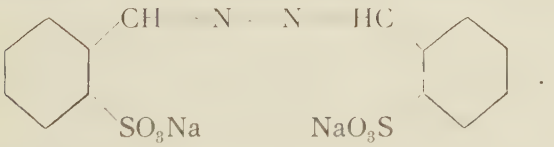
[1] Schüle, Inaug.-Dissert., Zürich 1897, S. 44.
[2] Schüle, Inaug.-Dissert., Zürich 1897, S. 27.

Der entsprechende Körper aus Benzaldehyd-o-sulfosäure und Anilin,



würde dem Anilidobenzaldehyd-o-sulfosauren Anilin isomer sein. Jedoch kann diese Formel für den obigen Körper deshalb nicht in Betracht gezogen werden, weil er, wie ein Versuch ergab, sich auch aus Anilidobenzaldehydsulfosäure und Anilin herstellen lässt. Für die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen sprechen die übereinstimmende Farbe, Krystallform, Löslichkeit und der Schmelzpunkt. Das Vorliegen eines Anilinsalzes wurde ferner dadurch zweifellos bewiesen, dass aus der Verbindung durch *kalte* Natriumcarbonatlösung Anilin in Freiheit gesetzt wurde, das mit Äther aufgenommen und (nach dem Verdunsten desselben) in der üblichen Weise mit Chlorkalklösung nachgewiesen werden konnte.

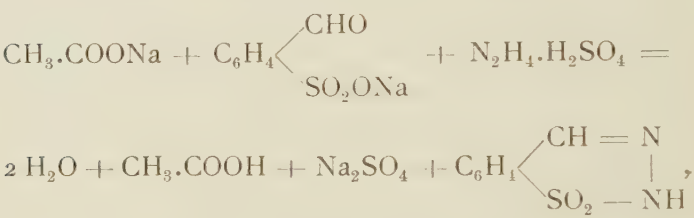
Benzalazin-o-disulfosaures Natrium
(Dibenzaldehydhydrazon-o-disulfosaures Natrium),



Durch Erhitzen der wässrigen Lösungen von Opiansäure bezw. Phtalaldehydsäure, Hydrazinsulfat und

Natriumacetat erhielten Liebermann und Bistrzycki [1], sowie Gabriel und Neumann [2] Opiazon bezw. Phtalazon:

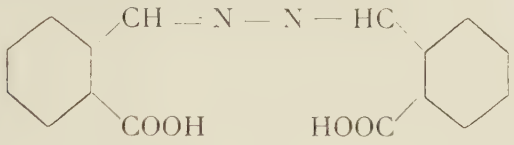
In der Erwartung, zu einem analogen Körper zu gelangen, wurden gemäss der Gleichung:

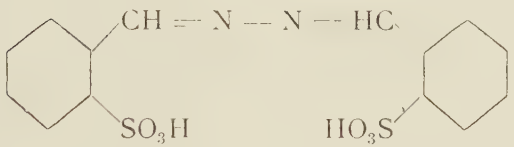


2,08 g (1 Mol.) benzaldehyd-o-sulfosaures Natrium, 1,30 g (1 Mol.) Hydrazinsulfat und 1,36 g (1 Mol.) Natriumacetat in heisser, wässriger Lösung vermischt und kurze Zeit gekocht. Die Analyse des nach einiger Zeit auskrystallisierenden Körpers ergab jedoch, für die dem Phtalazon analoge Verbindung berechnet, zu wenig Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, ausserdem erwies sich die Substanz als natriumhaltig, so dass es wahrscheinlich wurde, dass nicht die dem Phtalazon, sondern die der ebenfalls von Liebermann und Bistrzycki [3] durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Phtalaldehydsäure erhaltenen Diphtalaldehyd-

[1] B. **26,** 531 (1893).
[2] B. **26,** 521 (1893).
[3] B. **26,** 535 (1893).

hydrazonsäure (I) entsprechende Verbindung (II), bezw. deren Natriumsalz vorliege.

I. 

II. 

Jedoch auch hierfür stimmten die erhaltenen analytischen Zahlen nicht, was sich aber leicht dadurch erklären liess, dass das bei diesem Verlauf der Reaktion überschüssig angewandte, schwer lösliche Hydrazinsulfat mit ausgeschieden worden war. Diese Vermutung wurde sowohl durch das Mikroskop als auch durch die Beobachtung bestätigt, dass bei der Krystallisation sich zuerst ein farbloser Körper, der mit Hydrazinsulfat identifiziert werden konnte, und dann erst der andere, gelblich gefärbte Körper ausschied. Daher wurden die Mengenverhältnisse entsprechend folgender Gleichung abgeändert:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CHO\\SO_3Na\end{cases} + 2\,CH_3.COONa + N_2H_4.H_2SO_4 =$$

$$2\,H_2O + 2\,CH_3.COOH + Na_2SO_4 +$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-N=HC\\SO_3Na \qquad\qquad NaO_3S\end{cases}C_6H_4 ,$$

und zwar wurden 4,16 (2 Mol.) benzaldehyd-o-sulfosaures Natrium, 1,30 g (1 Mol.) Hydrazinsulfat und 2,72 (2 Mol.) Natriumacetat wie oben angegeben behandelt. Beim Erkalten schieden sich feine, krystallwasserhaltige, gelbliche Nadeln in reichlicher Menge aus. Nach dem Absaugen und Trocknen betrug die Ausbeute rund 4 g, was 63 % der theoretischen entspricht (berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2O_6Na_2 + 3\,^1/_2\,H_2O$). Der Körper war leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Er brauste, mit krystallisiertem Natriumcarbonat gemischt, beim Befeuchten nicht auf und hinterliess beim Verbrennen auf dem Platinblech einen feuerbeständigen Rückstand (Natriumsalz). Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Wasser umkrystallisiert und zunächst im Vacuum und dann bei 130° im Wägegläschen bis zur Gewichtkonstanz getrocknet. Die wasserfreie Substanz war sehr hygroskopisch.

Analyse :

I. 0,1785 g Substanz gaben [1]
0,2654 g Kohlendioxyd und
0,0444 g Wasser.

II. 0,1670 g Substanz gaben
10,6 ccm feuchten Stickstoff bei
19° und 704 mm Barometerstand.

III. 0,1771 g Substanz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht,
0,0595 g Natriumsulfat.

[1] Mit Bleichromat verbrannt, dem wegen des Alkaligehaltes der Substanz $^1/_{10}$ Kaliumbichromat zugesetzt war.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{10}N_2S_2O_6Na_2$:
C	40,55	—	—	40,78 %
H	2,76	—	—	2,43 %
N	—	6,78	—	6,80 %
Na	—	—	10,88	11,16 %.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die lufttrockene Substanz bis zur Gewichtskonstanz auf 150° erhitzt.

I. 0,2002 g Substanz verloren
0,0266 g Wasser.

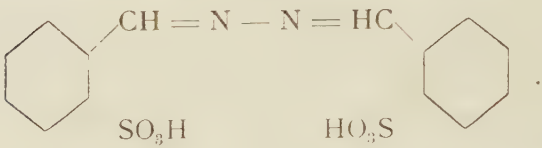
II. 0,4572 g Substanz verloren
0,0625 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$2\,C_{14}H_{10}N_2S_2Na_2O_6 \mid 7\,H_2O$:
13,29	13,67	13,26 % H_2O.

Die Substanz krystallisiert also mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

Nach der Analyse unterliegt es keinem Zweifel, dass die Substanz nach der zweiten der obigen Gleichungen, also aus *zwei* Molekülen benzaldehydsulfosaurem Natrium und *einem* Molekül Hydrazinsulfat unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und der Schwefelsäure entstanden ist, weshalb ihr die der Diphtalaldehyd-hydrazonsäure entsprechende Konstitutionsformel zuzuschreiben ist.

Benzalazin-o-disulfosäure
(Dibenzaldehydhydrazon-o-disulfosäure),



Um aus dem benzalazin-o-disulfosauren Natrium die freie Säure zu erhalten, wurde es in 4 Teilen Wasser gelöst und Salzsäure in kleinem Überschuss zugefügt. Die hierdurch entstehende dicke, gallertige Masse wurde zuerst zwischen Fliesspapier, dann auf Thon getrocknet. Sie war leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton und Äther. Aus ihrer Lösung in Wasser oder Alkohol schied sie sich nur als Gallerte ab, aus ungefähr 75 %-iger Essigsäure wurde sie als weisser, flockiger Niederschlag erhalten. (Bei Anwendung von verdünnterer Essigsäure entstand ebenfalls eine gelatinöse Masse.) Der amorphe Niederschlag wurde abgesaugt, wobei er sich zusammenballte, und über Natronkalk im Vacuum getrocknet. Die so erhaltene harte, weisse Masse wurde zu Pulver zerrieben und für die Analyse bei 80° im Wägegläschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es war ziemlich hygroskopisch und färbte sich bei höherem Erhitzen leicht gelblich. Mit krystallisierter Soda vermischt und mit Wasser befeuchtet, brauste es auf. Der Schmelzpunkt lag bei 260°, von 250° an trat jedoch schon Dunkelfärbung ein.

Analysen :

I. 0,2076 g Substanz gaben
0,3464 g Kohlendioxyd und
0,0655 g Wasser.

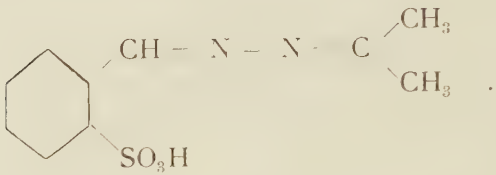
II. 0,1958 g Substanz gaben
13,7 ccm feuchten Stickstoff bei
19° und 715 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{12}N_2S_2O_6$:
C	45,51	—	45,65 %
H	3,50	—	3,26 %
N	—	7,59	7,61 %.

Der Schwefel wurde qualitativ bestimmt.

Nach ihrer Entstehungsweise, ihrem Verhalten und der Analyse ist die besprochene Verbindung als Benzalazin-o-disulfosäure zu betrachten. Eine Bestätigung erfährt dieser Befund dadurch, dass durch Lösen der Säure in warmer Natriumcarbonatlösung beim Erkalten ein Körper auskrystallisiert, welcher in Farbe, Krystallform und Löslichkeit mit dem vorhin beschriebenen benzalazin-o-disulfosauren Natrium übereinstimmt.

Aceton-benzaldehyd-hydrazon-o-sulfosäure,



Bei den Versuchen, die Benzalazin-o-disulfosäure umzukrystallisieren, wurde sowohl aus der wässrigen, wie auch aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Aceton ein in gelblichen, mikroskopischen Prismen krystallisierender Körper ausgefällt, falls die Lösungen nicht zu heiss waren. Aus alkoholischer Lösung war die Ausbeute eine bessere, als aus wässriger. Der Körper zersetzt sich bei 222°, indem er sich aufbläht und zu einer porösen, dunkelgelben Masse erstarrt. Schon bei weniger starkem Erwärmen, sowie beim Liegen an der Luft färbt er sich dunkelgelb bis gelbbraun. In Wasser und Alkohol ist er ziemlich leicht löslich ; die wässrige Lösung braust mit krystallisierter Soda auf. Eine Reinigung durch Umkrystallisieren schien wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers nicht angezeigt. Bei der Analyse der zuerst im Vacuum und dann bei 70° getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,1898 g Substanz gaben
0,3506 g Kohlendioxyd und
0,0919 g Wasser.

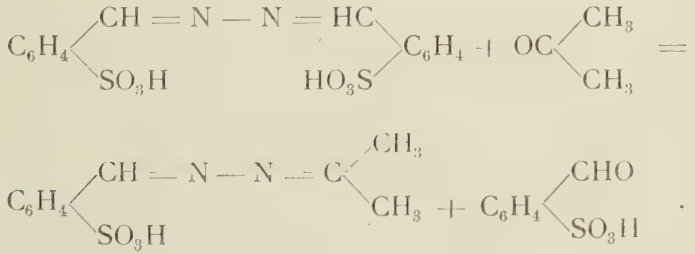
II. 0,1974 g Substanz gaben
0,3602 g Kohlendioxyd und
0,0937 g Wasser.

III. 1,1850 g Substanz gaben
20,00 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 708 mm Barometerstand.

IV. 0,1854 g Substanz gaben
0,1806 g Baryumsulfat (nach Carius).

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{10}H_{12}N_2SO_3$:
C	50,38	49,77	—	—	50,00 %
H	5,38	5,27	—	—	5,00 %
N	—	—	11,72	—	11,67 %
S	—	—	—	13,38	13,33 %.

Aus der Analyse, der sauren Natur und der Entstehungsweise des Körpers muss auf eine Zusammensetzung desselben nach der in der Überschrift gegebenen Strukturformel geschlossen werden. Er ist entstanden durch Einwirkung von Aceton auf die Benzalazin-o-disulfosäure unter Abspaltung von einem Molekül Benzaldehydsulfosäure und Anlagerung des Acetonrestes:



Die Verdrängung des einen Restes der Benzaldehydsulfosäure durch den Acetonrest erscheint auf den ersten Blick unerwartet. Eine ganz ähnliche Reaktion ist indessen schon von Emil Fischer und Ach [1] beobachtet worden, indem sie feststellten, dass in vielen Phenylhydrazonen bei der Einwirkung von wässriger Brenztraubensäurelösung der ursprünglich im Hydrazon vorhandene Keton- oder Aldehydrest durch den Rest der Brenztraubensäure ersetzt wurde, z. B. :

$$C_6H_5 - HN - N = HC - C_6H_5 + OC\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} -$$

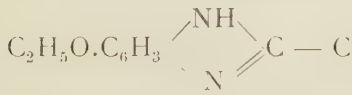
$$C_6H_5 - HN - N = C\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} + C_6H_5CHO \ .$$

Offenbar ist die Einwirkung des Acetons auf die Sulfosäure analog, geht aber nur in der einen Hälfte des Moleküls vor sich.

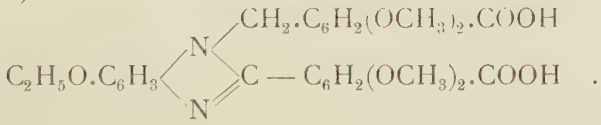
[1] Annal. der Chemie **253**, 63 (1889).

Zusammenfassung.

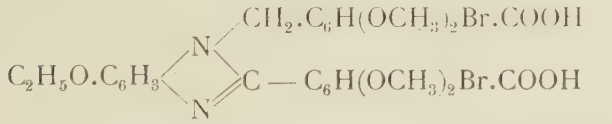
Die vorstehend beschriebenen Experimentaluntersuchungen haben ergeben, dass das 1-Äthoxy-3-4-Phenylendiamin bei der Kondensation mit Opiansäure nicht nur eine Amidincarbonsäure,



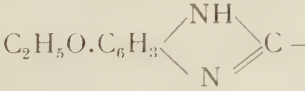
liefert, wie die bisher daraufhin untersuchten Orthodiamine, sondern unter scheinbar nicht sehr verschiedenen Bedingungen auch eine Aldehydincarbonsäure,



Aus Bromopiansäure und dem Diamin liess sich dagegen nur eine Aldehydinsäure,

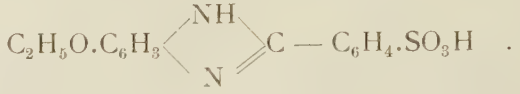


erhalten, während bei der Kondensation mit Phtalaldehydsäure nur eine Amidincarbonsäure,

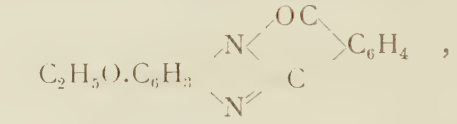


isoliert werden konnte.

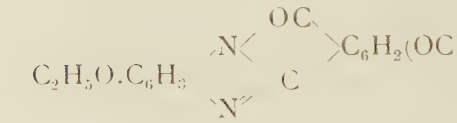
Die Benzaldehyd-o-sulfosäure kondensiert sich mit dem genannten Orthodiamin analog unter Bildung einer Amidinsulfosäure,



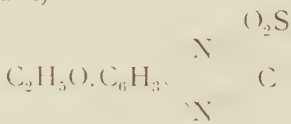
Während aber die Amidin-o-Carbonsäuren sich mit Leichtigkeit zu den *gelben* Phtalamidonen,



bezw.

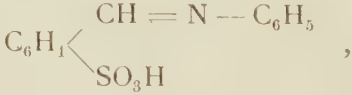


anhydrisieren lassen, ist die entsprechende Reaktion bei der Amidin-o-sulfosäure nur schwierig vermittelst Phosphorpentachlorid ausführbar und das sulfonartige Produkt,

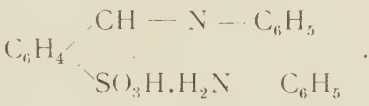


farblos.

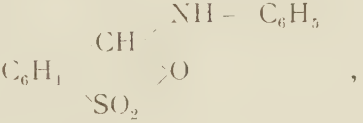
Mit salzsaurem Anilin reagiert das benzaldehyd-o-sulfosaure Natrium entweder unter Bildung der zu erwartenden Sulfosäure des Benzylidenanilins,



oder — bei Gegenwart von Natriumacetat — unter Bildung des Anilinsalzes dieser Sulfosäure :

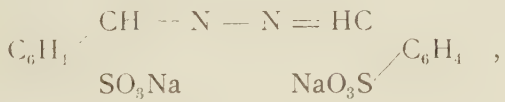


Eine Umlagerung der Sulfosäure in ein lactonartiges Derivat,

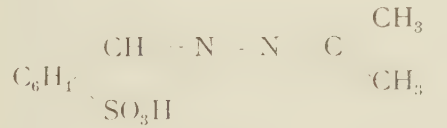


wurde nicht beobachtet.

Aus Hydrazinsulfat, benzaldehyd-o-sulfosaurem Natrium und Natriumacetat wurde benzalazin-o-disulfosaures Natrium,



erhalten. Die zugehörige Säure erwies sich gegen Aceton nicht beständig, sondern ging damit schon in der Kälte über in Aceton-benzaldehyd-hydrazon-o-sulfosäure,



Lebenslauf.

Am 7. November 1874 wurde ich zu Nentershausen (Reg.-Bez. Cassel) als Sohn des Amtsrichters Joh. Karl Ferdinand Gœssmann geboren. Ich besuchte zunächst die Elementarschule zu Bergen (Kreis Hanau), darauf das Königliche Gymnasium zu Fulda, um mich alsdann der Pharmazie zu widmen. Ich trat bei Herrn Apotheker A. Metzler in Bergen in die Lehre. Kurz vor Beendigung der Lehrzeit musste ich dieselbe wegen Krankheit längere Zeit unterbrechen. Nachdem ich im September 1894 das Apothekergehilfen-Examen in Cassel bestanden hatte und noch zwei Jahre in verschiedenen Apotheken thätig gewesen war, genügte ich der Militärpflicht zu Hanau im Jahre 1896/97. Darauf bezog ich die Universitäten München und Würzburg und bestand im Juni 1899 die pharmazeutische Approbationsprüfung an letzterem Orte.

Vom W.-S. 1899/1900 an setzte ich meine Studien in der Chemie an der Universität Freiburg in der Schweiz fort und beendigte dieselben im W.-S. 1902/1903.

Ich besuchte die Vorlesungen und praktischen Übungen der Herrn Professoren v. Baeyer, v. Lommel (†), Goebel in München, Hantzsch, v. Roentgen, Wislicenus, Medicus und Kraus in Würzburg, Bistrzycki, de Girard und Westermaier (†) in Freiburg.

Es gereicht mir zur grossen Freude, allen meinen hoch verehrten Lehrern meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.